P O L S K A   A K A D E M I A   N A U K

INSTYTUT CHEMII FIZYCZNEJ

Ludomir Zommer

CIEPŁO ADSORPCJI WODORU NA NAPAROWANYCH CIENKICH WARSTWACH ŻELAZA

Praca doktorska wykonana

pod kierunkiem doc. dr hab. S.L. Randzio

w Zakładzie Kalorymetrii ICHF PAN

WARSZAWA 1990

Panu doc. dr hab. S.L. Randzio, mojemu promotorowi, składam serdeczne podziękowanie za merytoryczną pomoc w trakcie wykonywania pracy.
Serdecznie dziękuję również Panu doc. dr hab. R. Drusiowi za niesłychanie życzliwą pomoc w budowie układu ultrawysokiej próżni i cenne dyskusje.

SPIS TREŚCI str.

1.CEL PRACY 1

2.WPROWADZENIE LITERATUROWE 2

2.1.Wstęp 3

2.2.Podstawy termodynamiki adsorpcji 4

2.3.Niekalorymetryczne metody pomiaru ciepła adsorpcji 10

2.3.1.Wyznaczanie ciepła adsorpcji na podstawie danych równowagowych. 10

2.3.2.Wyznaczanie ciepła adsorpcji na podstawie danych kinetycznych. 14

2.4.Kalorymetryczna metoda pomiaru ciepła adsorpcji 22

2.5.Energetyka układu adsorpcyjnego H_2/Fe 28

3.CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA 34

3.1.Układ wytwarzania ultrawysokiej próżni 34

3.2.Kalorymetr właściwy z układem naboru i przetwarzania danych 37

3.2.1.Kalorymetr właściwy 37

3.2.2.Nabór danych 40

3.2.3.Przetwarzanie danych 42

3.3.Termostat 50

3.4.Metoda pomiaru 53

3.4.1.Wytworzenie UHV w aparaturze 53

3.4.2.Przygotowanie warstwy adsorbenta 55

3.4.3.Przygotowanie adsorbatu 56

3.4.4.Pomiar ciepła adsorpcji 56

3.4.5.Sposób obliczeń różniczkowego ciepła adsorpcji 57

3.4.6.Analiza błędu metody 59

4.WYNIKI POMIARÓW 62

5.DYSKUSJA WYNIKÓW.. 85

6.PODSUMOWANIE 99

7.SPIS CYTOWANEJ LITERATURY 101

8.SPIS SYMBOLI 107

1. CEL PRACY

Żelazo odgrywa dużą rolę w katalizie chemicznej wielu procesów przemysłowych z udziałem wodoru. Jedną z istotniejszych spraw w wyjaśnieniu mechanizmu katalitycznego w tych procesach jest poznanie stanów energetycznych wodoru zaadsorbowanego na powierzchni żelaza. Istnienie takich stanów zakładano w literaturze przy interpretacji wyników doświadczalnych, między innymi ciepła adsorpcji, wielkości najbardziej związanej z energetyką oddziaływań adsorpcyjnych. Często przyczyną poważnych problemów w interpretacji wyników pomiarów adsorpcyjnych są trudności w otrzymaniu niezanieczyszczonych, cienkich warstw żelaza o powtarzalnych własnościach. Trudności te spowodowane są przede wszystkim dużą reaktywnością chemiczną żelaza. Jednym ze sposobów rozwiązania tego zagadnienia jest przygotowanie cienkich warstw żelaza poprzez ich naparowanie w warunkach ultrawysokiej próżni i wykonanie pomiarów adsorpcyjnych w możliwie krótkim czasie po przygotowaniu warstwy. Najbardziej wiarygodne pod tym względem znane pomiary kalorymetryczne zostały wykonane jedynie w temperaturach 77 i 273 K i przy stosunkowo niskich ciśnieniach równowagowych wodoru. Przewidywanie na podstawie tych wyników ciepła adsorpcji w wyższych temperaturach jest obecnie niemożliwe ze względu na całkowity brak informacji o cieple właściwym wodoru zaadsorbowanego na żelazie. Wykonanie zatem bezpośrednich pomiarów ciepła adsorpcji w zakresie wyższych temperatur mogłoby okazać się pomocne do bardziej wiarygodnego opisu energetyki adsorpcji tego układu.

W związku z powyższym celem pracy było wykonanie pomiarów ciepła adsorpcji wodoru na cienkich warstwach żelaza w funkcji ich pokrycia adsorbatem w zakresie temperatur 298-363 K pod ciśnieniem równowagowym gazowego wodoru do 0.2 Pa. Wykonanie tych pomiarów wymagało skonstruowania stanowiska pomiarowego (na bazie istniejącego w Zakładzie IV

ICHF PAN kalorymetru adsorpcyjnego) umożliwiającego m.in. otrzymanie niezanieczyszczonych warstw żelaza poprzez ich naparowywanie pod ciśnieniem gazów rezydualnych nie większym niż 20-40 nPa i szybkie ich przygotowanie do pomiarów kalorymetrycznych.

2. WPROWADZENIE LITERATUROWE

2.1. Wstęp

Adsorpcją nazywane jest zjawisko gromadzenia się cząsteczek z fazy fluidalnej, na przykład gazowej, na granicy jej kontaktu z fazą stałą. Fazę stałą w takim procesie przyjęto nazywać adsorbentem a fazę ruchomą adsorbatem. Adsorpcję można podzielić na adsorpcję fizyczną (fizysorpcję) i adsorpcję chemiczną (chemisorpcję), chociaż rozgraniczenie między pierwszą a drugą postacią tego zjawiska nie zawsze jest możliwe. W przypadku fizysorpcji warstwa zaadsorbowana może być usunięta poprzez zmniejszanie ciśnienia w układzie adsorpcyjnym w tej samej temperaturze, w której miała miejsce adsorpcja, natomiast usunięcie warswy chemisorpcyjnej wymaga przeważnie wprowadzenia do układu dodatkowo innych zaburzeń, np. wygrzewania w wysokiej temperaturze czy bombardowania jonami. Ciepło towarzyszące procesowi adsorpcji może służyć za kryterium rozróżniające te dwa typy adsorpcji. Ciepło fizysorpcji ma przeważnie ten sam rząd wielkości co ciepło skraplania adsorbatu. Ciepło chemisorpcji jest natomiast zazwyczaj zbliżone do ciepła odpowiedniej reakcji chemicznej. Ciepło adsorpcji jest określane jako różnica między całkowitą energią układu adsorpcyjnego przed adsorpcją i po procesie adsorpcji, tzn. równa się sumie wszystkich zmian energii związanych z adsorpcją. Ciepło nie jest funkcją stanu, stąd jego wartość zależy od warunków, w których prowadzony jest proces. W następnym paragrafie niniejszej pracy zostaną omówione podstawy termodynamiczne opisujące proces adsorpcji prowadzony w różnych warunkach i wynikające z nich różne definicje ciepła adsorpcji. Opis technik stosowanych do wyznaczania ciepła adsorpcji zostanie poświęcony głównie tym metodom doświadczalnym, za pomocą których energetyka adsorpcji wodoru na żelazie była dotychczas badana.

2.2. Podstawy termodynamiki adsorpcji

Znajomość termodynamiki i wynikających z niej zależności pomiędzy funkcjami termodynamicznymi i wielkościami mierzalnymi pozwala na dobranie takich wielkości mierzalnych, których pomiar w danych warunkach laboratoryjnych jest możliwy i pożądany. Okres intensywnego stosowania metod termodynamicznych do rozwiązywania problemów adsorpcji gazów na stałych adsorbentach rozpoczął się po roku 1940 głównie dzięki pracom Hilla (1949, 1950, 1952) i Everetta (1950). Hill zaadaptował termodynamikę roztworów do opisu zjawiska adsorpcji. Założył on mianowicie, że układ termodynamiczny, będący w równowadze z gazem, stanowi dwuskładnikowa skondensowana faza w postaci warstwy powierzchniowej zawierającej adsorbent i adsorbat. Faza skondensowana składa się z n_s moli adsorbatu i n_A moli adsorbenta w temperaturze T i pod ciśnieniem p. Fundamentalne równanie Gibbsa w postaci różniczkowej dla roztworu jest postaci:

(1) $$dU = TdS - pdV + \mu_A dn_A + \mu_s dn_s ,$$

gdzie U, S i V są odpowiednio energią wewnętrzną, entropią i objętością układu, a μ_A i μ_s oznaczają potencjały chemiczne adsorbenta i adsorbatu. Różniczka potencjału chemicznego adsorbatu $d\mu_s$ przyjmuje postać:

(2) $$d\mu_s = -\bar{s}_s dT + \bar{v}_s dp + \left(\frac{\partial \mu_s}{\partial x}\right)_{T,p} dx ,$$

$$\text{gdzie} \quad \bar{s}_s = \left(\frac{\partial S}{\partial n_s}\right)_{T,p,n_A} , \quad \bar{v}_s = \left(\frac{\partial V}{\partial n_s}\right)_{T,p,n_A} , \quad x = \frac{n_s}{n_A} .$$

Z kolei różniczka potencjału chemicznego jednoskładnikowej fazy gazowej jest następująca:

(3) $$d\mu_g = s_g dT + v_g dp ,$$

$$\text{gdzie} \quad s_g = \frac{S_g}{n_g} , v_g = \frac{V_g}{n_g} .$$

W stanie równowagi między fazą skondensowaną a gazem, przy założeniu, że $v_s << v_g = RT/p$, otrzymuje się z równań (2) i (3) zależność (4):

(4)
$$\left(\frac{\partial \ln p}{\partial T}\right)_x = \frac{\bar{s}_g - \bar{s}_s}{RT} = \frac{h_g - \bar{h}_s}{RT^2} = \frac{q_{st}}{RT^2},$$

gdzie $h_g - \bar{h}_s$ jest różnicą molowej entalpii gazu i parcjalnej entalpii adsorbatu i nazywana jest w nomenklaturze adsorpcyjnej różniczkowym izosterycznym ciepłem adsorpcji lub krótko - izosterycznym ciepłem adsorpcji q_{st}. Z równania (4), zwanego w literaturze równaniem Clausiusa - Clapeyrona, wynika, że na podstawie zależności ciśnienia równowagowego p od temperatury T przy stałym pokryciu adsorbenta x można otrzymać izosteryczne ciepło adsorpcji q_{st} a także różniczkowe funkcje termodynamiczne fazy skondensowanej.

W przedstawionych rozważaniach układ adsorpcyjny jest symetryczny względem składników a zatem termodynamicznie nieodróżnialny od roztworu. Tymczasem adsorbent jest w istocie odróżnialny od adsorbatu i pełnią one zupełnie różne role w procesie adsorpcji gazu na ciele stałym. Dążąc do bardziej naturalnego opisu zjawiska adsorpcji Hill zmodyfikował przedstawiony opis termodynamiczny tak, że układ adsorpcyjny przestał być symetryczy względem składników. Sposób postępowania Hilla jest następujący. Równanie (1) zastosowane do czystego adsorbenta bez adsorbatu ($n_s=0$, $dn_s=0$) przyjmuje następującą postać:

(5)
$$dU_{oA} = TdS_{oA} - pdV_{oA} + \mu_{oA} dn_A .$$

Przyjmując następujące definicje:

$$U_s = U - U_{oA}, \quad S_s = S_s - S_{oA}, \quad V_s = V - V_{oA}, \quad \Phi = \mu_{OA} - \mu_A$$

i odejmując stronami równania (5) i (1) otrzymuje się:

(6)
$$dU_s = TdS_s - pdV_s - \Phi dn_A + \mu_s dn_s .$$

W ten sposób energię U_s definiuje się jako energię zaadsorbowanych cząsteczek w polu potencjalnym powierzchni adsorbenta z uwzględnieniem oddziaływań między adsorbatem a adsorbentem, lecz bez energii adsorbe-

nta (jest to tzw. inertny adsorbent). Zakładając dalej, że liczba moli adsorbenta n_A jest proporcjonalna do jego powierzchni A i kładąc $\Phi n_A=\phi A$, równanie (6) przybiera postać:

(7) $$dU_s=TdS_s-pdV_s-\phi dA+\mu_s dn_s ,$$

gdzie ϕ można zdefinować jako $-(\partial U_s/\partial A)_{S_s,V_s,n_s}$. W literaturze adsorpcyjnej ϕ jest nazywane ciśnieniem powierzchniowym. Rozważając warunki równowagi w przypadku stałej ilości zaadsorbowanej ($dn_s=0$) i stałej powierzchni adsorbenta A otrzymuje się podobnie jak poprzednio:

$$\left(\frac{\partial \ln p}{\partial T}\right)_{n_s,A} = \frac{s_g-\bar{s}_s}{RT}=\frac{h_g-\bar{h}_s}{RT^2}=\frac{q_{st}}{RT^2} ,$$

gdzie $\bar{s}_s=\left(\frac{\partial S_s}{\partial n_s}\right)_{T,p,A}$.

Po scałkowaniu równania (7) przy stałych zmiennych intensywnych otrzymuje się:

(8) $$U_s=TS_s-pV_s-\phi A+\mu_s n_s$$

Ze zróżniczkowania równania (8) i porównania z równaniem (7) wynika, że

(9) $$d\mu_s = -s_s dT + v_s dp + \frac{1}{\Gamma} d\phi ,$$

gdzie $\Gamma=n_s/A$, $s_s=S_s/n_s$, $v_s=V_s/n_s$. W warunkach równowagi $d\mu_s=d\mu_g$, zatem

(10) $$-s_g dT + v_g dp = -s_s dT+ v_s dp + \frac{1}{\Gamma}d\phi .$$

Gdy $d\phi=0$ i $v_s<<\hbar v_g=RT/p$, z równania (10) otrzymuje się:

(11) $$\left(\frac{\partial \ln p}{\partial T}\right)_{\phi} = \frac{s_g-s_s}{RT} = \frac{h_g-h_s}{RT^2} = \frac{\Delta H}{RT^2} ,$$

gdzie $\Delta H=h_g-h_s$ zwane jest <u>równowagowym ciepłem adsorpcji</u>. W równaniu tym występują bezpośrednio średnie molowe wielkości termodynamiczne, co ma duże znaczenie ze względu na ich rolę w termodynamice statystycznej. Z równania (10) wynika ponadto, że w stałej temperaturze zachodzi następująca zależność:

(12) $$d\phi = \Gamma(v_g-v_s)dp .$$

Całkując i przyjmując jak poprzednio $v_g=RT/p >>v_s$, otrzymuje się:

(13) $$\phi = RT\cdot\int_0^p \Gamma d\ln p\ .$$

Wyznaczenie równowagowego ciepła adsorpcji ΔH z izoterm wymaga zatem postępowania w dwóch etapach. Najpierw na podstawie równania (13) sporządza się wykresy ciśnienia powierzchniowego ϕ od ciśnienia w fazie gazowej p dla różnych temperatur, następnie na podstawie uzyskanych krzywych wyznacza się z równania (11) równowagowe ciepło adsorpcji ΔH nanosząc na wykres wartości lnp w funkcji 1/T przy stałym ciśnieniu powierzchniowym ϕ.

Z powyższych rozważań widać, że termodynamika roztworów daje wielkości różniczkowe, zaś termodynamika adsorpcji Hilla prowadzi do średnich wielkości molowych.

Inne podejście do termodynamiki adsorpcji prezentuje Everett. W celu kompletnego opisu obszaru kontaktu dwóch faz (fazy powierzchniowej) wprowadza on do fundamentalnego równania Gibbsa, $U=U(S,V,n_i)$, opisującego stan trwałej równowagi układu trójwymiarowego, jeszcze jeden parametr - powierzchnię A^σ. W ten sposób Everett definiuje nową funkcję charakterystyczną $U^\sigma=U^\sigma(S^\sigma,V^\sigma,A^\sigma,n^\sigma)$. Indeks σ podkreśla, że rozpatruje się jedynie cząsteczki w fazie powierzchniowej. Różniczka zupełna tej funkcji jest następująca:

(14) $$dU^\sigma=TdS^\sigma-pdV^\sigma-\phi dA^\sigma+\mu^\sigma dn^\sigma\ .$$

W równaniu (14) występują te same parametry co w równaniu (7) wyprowadzonym przez Hilla. Zatem oba podejścia są równoważne.

Jest oczywiste, że określenie niejednorodnego obszaru kontaktu dwóch faz jest raczej intuicyjne i bardzo nieprecyzyjne . Należy tutaj zwrócić uwagę na podejście Gibbsa, które czyni zbędnym potrzebę takiej precyzji. Jego cechą charakterystyczną jest wprowadzenie dwóch pojęć: abstrakcyjnej, hipotetycznej powierzchni XY reprezentującej obszar kontaktu dwóch faz i zlokalizowanej w tym obszarze lub w jego pobliżu oraz nadmiaru powierzchniowego ψ^σ. Nadmiar powierzchniowy ψ^σ wielkości ekstensywnej ψ definiuje się jako

(15) $$\psi^{\sigma} = \psi - \psi_1 - \psi_2 ,$$

gdzie ψ odnosi się do całego układu dwóch faz 1 i 2 będących w kontakcie, zaś ψ_1 i ψ_2 - odpowiednio do faz 1 i 2, gdy obie fazy pozostają jednorodnymi aż do powierzchni XY. Innymi słowy jest to ilość wielkości ψ w obszarze niejednorodności mierzona w stosunku do jej ilości w jednorodnych fazach objętościowych, gdyby owa wielkość pozostawała jednorodna aż do hipotetycznej powierzchni XY. Przy rozważaniu równowagi adsorpcyjnej gazu z ciałem stałym n^{σ}_g i n^{σ}_s są nadmiarami powierzchniowymi liczby moli obu tych faz, μ^{σ}_g i μ^{σ}_s, ich potencjałami chemicznymi, S^{σ}, nadmiarem powierzchniowym entropii, A, polem powierzchni, i $\gamma=(\partial U/\partial A)_{S,V,ni}$ (Hansen 1950). Równanie Gibbsa-Duhema dla nadmiaru powierzchniowego jest następujące:

(16) $$0 = S^{\sigma}dT + Ad\gamma + n^{\sigma}_s d\mu^{\sigma}_s + n^{\sigma}_g d\mu^{\sigma}_g .$$

Wybierając położenie hipotetycznej powierzchni tak, by nadmiar powierzchniowy składnika stałego n^{σ}_s był równy zeru, otrzymuje się :

(17) $$0 = S^{\sigma}dT + Ad\gamma + n^{\sigma}_g d\mu^{\sigma}_g$$

i stąd

(18) $$d\mu^{\sigma}_g = -s^{\sigma}dT - \frac{1}{\Gamma}d\gamma ,$$

gdzie $s^{\sigma}_g=S^{\sigma}/n^{\sigma}_g$ i $\Gamma=n^{\sigma}_g/A$. W odległości wystarczająco dużej od powierzchni ciała stałego, gdzie cząsteczki gazu nie są poddane oddziaływaniu sił adsorpcyjnych spełnione jest następujące równanie:

(19) $$d\mu_g = -s_g dT + v_g dp .$$

W warunkach równowagi między substancją w obszarach jednorodnym i niejednorodnym $d\mu_g=d\mu^{\sigma}_g$, skąd wynika następujące równanie:

(20) $$\left(\frac{\partial \ln p}{\partial T}\right)_{\gamma} = \frac{s_g - s^{\sigma}_g}{RT} .$$

Można pokazać również, że

(21) $$\left(\frac{\partial \ln p}{\partial T}\right)_{\Gamma} = \frac{s_g - \bar{s}^{\sigma}_g}{RT} ,$$

gdzie $\bar{s}^{\sigma}_g=(\partial S^{\sigma}/\partial n^{\sigma}_g)_{A,T}$.

Oprócz przedstawionych już definicji ciepła adsorpcji istnieją także inne. Jak poprzednio wspomniano, ciepło dQ towarzyszące procesowi adsorpcji dn_s moli gazu zależy od warunków prowadzenia procesu. Zależy ono także od pokrycia adsorbenta adsorbatem, dlatego też definiuje się różniczkowe ciepło adsorpcji jako $q=\frac{dQ}{dn}$ (Young i Crowell 1962, Ross i Olivier 1964). Niech układem adsorpcyjnym będzie inertna względem gazu komora umieszczona w kąpieli o stałej temperaturze zawierająca adsorbent oraz zaadsorbowany i niezaadsorbowany gaz. W procesie izotermicznym ciepło adsorpcji jest ciepłem dQ, które przepłynie do kąpieli, co można zapisać jako

(22) $$dQ = - dU - pdV ,$$

gdzie $U=U_g+U_s$, $V=V_g+V_s$. W oparciu o równanie (22) i odpowiednie przekształcenia określa się, w zależności od zachowania się parametrów V_g, V_s, A, ϕ, p, niżej podane różniczkowe ciepła adsorpcji i znajduje się związki między nimi.

W procesie, w którym V_g, V_s oraz A są stałymi i nie ma pracy zewnętrznej otrzymuje się następującą zależność na <u>różniczkowe ciepło adsorpcji</u> q_d:

(23) $$q_d = u_g - \left(\frac{\partial U_s}{\partial n_s}\right)_{A,T} .$$

Jest to szczególnie ważna definicja ciepła, ponieważ określa ono jedynie tę ilość ciepła, która towarzyszy oddziaływaniu powierzchni adsorbenta z cząsteczkami zaadsorbowanymi w niezakłóconym procesie.

W przypadku gdy komora wyposażona jest w tłok, który wykonuje pracę sprężania $dW=-pdV_g$, otrzymuje się izotermiczne ciepło adsorpcji q_{iz}:

(24) $$q_{iz} = q_d + RT + V_g\left(\frac{\partial p}{\partial n_s}\right)_{T,A} .$$

Zakładając, że tłok zapewnia stałą wartość ciśnienia p, otrzymuje się:

(25) $$q_{p,A,T} = T(s_g-\bar{s}_s) = q_{st} = q_d + RT .$$

Wyposażając komorę w dodatkowy "tłok powierzchniowy", który utrzymywałby stałe ciśnienie powierzchniowe ϕ, otrzymuje się:

$$(26) \qquad q_{p,\phi,T} = T(s_g - s_s) = \Delta H = q_{st} + T(\bar{s}_s - s_s) = q_{st} - \frac{T}{\Gamma}\left(\frac{\partial \phi}{\partial T}\right)_{p,\Gamma} .$$

Definiuje się także adiabatyczne ciepło adsorpcji (Kington i Aston 1951) jako

$$(27) \qquad q_{ad} = (C_k + n_g c_g + n_s c_s)\left(\frac{\partial T}{\partial n}\right)_{ad} ,$$

gdzie C_k jest pojemnością cieplną kalorymetru i adsorbenta, c_g jest molową pojemnością cieplną gazu, c_s jest molową pojemnością cieplną fazy zaadsorbowanej przy stałym ciśnieniu. Wtedy

$$(28) \qquad q_{ad} = q_d + RT + V_g\left[\frac{\partial p}{\partial n_s}\right]_{T,A} + V_g\left[\frac{\partial p}{\partial T}\right]_{n_s}\left[\frac{\partial T}{\partial n_s}\right]_{ad} .$$

Ciepło adsorpcji gazów na czystych powierzchniach metalicznych, w tym na powierzchniach żelaza, wyznaczano różnymi metodami. Najbardziej istotne z nich to metoda analizy równowagi adsorpcji, metoda analizy kinetyki desorpcji oraz kalorymetria. Zostaną one omówione w kolejnym paragrafie niniejszej pracy.

2.3. Niekalorymetryczne metody pomiaru ciepła adsorpcji

2.3.1. Wyznaczanie ciepła adsorpcji na podstawie danych równowagowych

Ilość substancji zadsorbowanej zależy od ciśnienia gazu, temperatury układu oraz powierzchni adsorbenta. Do ilościowego ujęcia równowagi adsorpcji służy najczęściej izoterma adsorpcji, podająca zależność między ilością zaadsorbowanego gazu a ciśnieniem w ustalonej temperaturze lub izobara adsorpcji opisująca zależność zaadsorbowanej ilości od temperatury pod stałym ciśnieniem, albo rzadziej izostera adsorpcji podająca zależność między ciśnieniem gazu a temperaturą przy stałym pokryciu adsorbenta adsorbatem. Z rodziny krzywych

każdego typu, poprzez odpowiednią transformację, można otrzymać rodzinę krzywych innego typu. Z równania (4) wynika, że dysponując otrzymanymi eksperymentalnie krzywymi adsorpcji dowolnego typu można obliczyć izosteryczne ciepło adsorpcji q_{st} dla różnych pokryć. Ze względu na termodynamiczne warunki wyprowadzania zależności (4), metoda wyznaczania izosterycznego ciepła adsorpcji q_{st} ograniczona jest do adsorpcji odwracalnej, zaś pomiary należy wykonywać w warunkach równowagowych. Ze względu na to, że wszystkie zmiany energii spowodowane oddziaływaniem adsorbat-adsorbent zawierają się w izosterycznym cieple adsorpcji q_{st}, równanie (4) jest prawdziwe niezależnie od strukturalnych czy chemicznych zmian powierzchni adsorbenta, o ile te zmiany są odwracalne w warunkach eksperymentalnych. Należy zwrócić uwagę na to, że według prawa Kirchhoffa

(29) $$q(T_2)= q(T_1)+\int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT ,$$

zatem różnica temperatur $\Delta T=T_2-T_1$ dla izoterm użytych do obliczeń q_{st} powinna być mała (ΔC_p jest różnicą molowych pojemności cieplnych gazu zaadsorbowanego i fazy gazowej). Istnieje też możliwość zmiany natury wiązania w pewnym zakresie temperatur.

Metoda wolumetryczna. Klasyczną metodą pozwalającą otrzymać izotermy adsorpcji jest metoda wolumetryczna. Na podstawie pomiaru objętości przestrzeni reakcyjnej i pomiaru ciśnienia gazu przed i po zakończeniu procesu adsorpcji oblicza się ilość zaadsorbowanego gazu (Young i Crowell 1962, Porter i Tompkins 1953, Kington i Holmes 1953). Jednak pomiar ciśnienia równowagowego jest bardzo trudny dla ciśnień poniżej 10^{-5}Tr, szczególnie w przypadku silnej chemisorpcji (Suhrmann i wsp. 1959, 1962, Nowicka i wsp. 1990). Efekt pompowania sondy jonizacyjnej i dysocjacji gazu przez jej gorącą katodę utrudnia właściwy pomiar ciśnienia (Ehrlich 1963, Germer i McRae 1962, Gentsch i wsp. 1974, Hansen i Mimeault 1968). Dlatego też wolumetryczne wyzna-

czanie izoterm adsorpcji ogranicza się na ogół do ciśnień wyższych niż 10^{-5}Tr, kiedy możliwy jest pomiar ciśnienia miernikiem niejonizacyjnym np. próżniomierzem kompresyjnym McLeoda i następnie manometrem U-rurką (Alexander i Pritchard 1972). W tej metodzie należy pamiętać o możliwości adsorpcji na ściankach naczynia oraz wpływie zjawiska termodyfuzji na wartość mierzonego ciśnienia w przypadku, gdy różne części aparatury posiadają różne temperatury. W przypadku gdy adsorbentem jest drut czy taśma, ilość zaadsorbowaną określa się poprzez gwałtowne ogrzanie adsorbenta do wysokiej temperatury, w następstwie czego cała zaadsorbowana ilość gazu desorbuje. Przyrost ciśnienia spowodowany tą desorpcją i odpowiednia objętość dają ilość poprzednio zaadsorbowanego gazu (Kisliuk 1959, Chornet i Couglin 1972).

Metoda stacjonarnego przepływu. Wagener (1954) a później Ehrlich (1956) zastosowali metodę stacjonarnego przepływu gazu przez naczynie reakcyjne do wyznaczenia stałych szybkości adsorpcji. W tej metodzie eliminuje się wpływ wszystkich rodzajów sorpcji poza adsorbentem np. pompowania sondy czy adsorpcji badanego gazu na elektrodach i ściankach naczynia. Metodę Wagenera można zastosować także do konstrukcji izoterm czy izobar adsorpcji (Kisliuk 1959, Gentsch i wsp. 1974, Outlaw i wsp. 1974).

Metoda grawimetryczna. Najbardziej bezpośrednim sposobem wyznaczania ilości zaadsorbowanej jest ważenie adsorbatu. W przypadku dużych ciśnień, kiedy zmiana ciśnienia odpowiadająca adsorpcji jest bardzo mała i porównywalna czy mniejsza niż błąd pomiaru ciśnienia, metoda wolumetryczna jest nieprzydatna. Odpowiednią metodą w takich przypadkach jest metoda grawimetryczna. Metoda ta skutecznie omija problem sorpcji gazu przez nie-adsorbent.

Wśród technik grawimetrycznych ciekawą i wielce obiecującą wydaje się być technika powstała w wyniku badań nad cienkimi filmami metali. Stosuje się w niej oscylujący kryształ kwarcu jako formę mikrowagi.

Jej zasada działania polega wykorzystaniu zjawiska zmiany częstości drgań rezonansowych kryształu kwarcu spowodowanych zmianą jego masy np. w wyniku adsorpcji gazu na jego powierzchni (Slutsky i Wade 1962, Kasemo i Törnqvist 1980). Badany film metalu jest naparowywany na kryształ kwarcu. Oscylator fal radiowych wymusza jego drgania rezonansowe. Zwiększenie jego masy m o Δm powoduje zmianę częstości drgań kwarcu o $\Delta f = f \cdot \Delta m/m$.

W przypadku kiedy adsorbent umieszony w metalowej aparaturze posiada małą powierzchnię i ilość gazu zaadsorbowanego przez ów adsorbent jest mała w porównaniu do ilości gazu zaadsorbowanego na ściankach metalowej aparatury (np. w przypadku monokryształu lub ostrza mikroskopu polowego) wygodnym sposobem monitorowania pokrycia adsorbenta adsorbatem jest pomiar wielkości fizycznej, która jest jego funkcją. Zakłada się przy tym, że relacja między daną wielkością fizyczną a pokryciem nie zmienia się z temperaturą i ciśnieniem. Taki sposób okazał się szczególnie wygodny dla wielu układów adsorpcyjnych w zakresie ciśnień równowagowych od $5 \cdot 10^{-9}$ do $5 \cdot 10^{-6}$ Tr (np. Golze i wsp. 1986).

Metoda potencjałowa. Najczęściej używaną techniką pośredniego określania ilości zaadsorbowanej jest pomiar zmian potencjału kontaktowego $\Delta\phi_w$ (Craig i Radeka 1970) równego zmianie pracy wyjścia pod wpływem adsorpcji. Polega ona na pomiarze różnicy prac wyjścia dwóch metali A i R, tzn. $\Delta\phi_w = \phi_{wA} - \phi_{wR}$, gdzie ϕ_{wA} jest ulegającą zmianie pod wpływem adsorpcji pracą wyjścia elektrody, na której zachodzi adsorpcja, zaś ϕ_{wR} jest pracą wyjścia elektrody, na której nie zachodzi adsorpcja. Bezwzględna wartość pracy wyjścia metalu A (adsorbenta) nie musi być znana. Zmiany $\Delta\phi_w$ mogą być wykalibrowane w stosunku do ilości zaadsorbowanej.

Używając $\Delta\phi_w$ do monitorowania stężenia powierzchniowego izosteryczne ciepło adsorpcji na zdefiniowanych powierzchniach

krystalicznych po raz pierwszy zostało zmierzone dla CO na Ni(100), Pd(100) i Cu(100) (Tracy 1969, 1972, Pritchard 1972, Conrad i wsp. 1974) i dla H_2 na Ni(110) (Küpers 1970).

Izosteryczne ciepło adsorpcji otrzymuje się nie tylko z eksperymentalnie wyznaczonych izoterm. Można je także wyznaczyć ze zmierzonych izobar. Aparatura wyposażona w odpowiedni zawór szczelinowy utrzymujący stałe ciśnienie (np. firmy Granville-Philips) pozwala wyznaczyć izobary adsorpcji.

Istnieją też inne sposoby wyznaczania krzywych równowagowych. Wykorzystuje się w tym celu np. technikę optyczną (Steiger i wsp. 1969, Gijzeman i wsp. 1984), technikę spektroskopii w podczerwieni (Kottke i wsp. 1972), technikę spektroskopii fotoelektronów w nadfiolecie (Miranda i wsp. 1984, Golze i wsp. 1986), technikę spektroskopii rentgenowskiej (Golze i wsp. 1986), technikę spektroskopii elektronów Augera (Joyner i wsp. 1974, Bänninger i Bas 1972, Miranda i wsp. 1983), technikę rozproszonych niskoenergetycznych jonów (ISS) (Golze i wsp. 1986), technikę emisji polowej elektronów (Domke i wsp. 1974, Dreschler 1967) czy technikę desorpcji stymulowanej elektronami (ESD) (Jeland i Menzel 1974).

Warto w tym miejscu zauważyć, że chociaż potrzeba ścisłego opisu stanu powierzchni adsorbenta podyktowała wybór jednowskaźnikowej powierzchni kryształu do badań adsorpcji, to wyniki pomiarów ciepła adsorpcji na ogół różnią się znacznie. Przykład takich różnic można znaleźć w pracy przeglądowej Toyoshimy i Somorjai'y (1979) czy pracy Golze i wsp. (1986), gdzie wynosi ona około 30% .

2.3.2. Wyznaczanie ciepła adsorpcji na podstawie danych kinetycznych

Wiadomo, że między ciepłem adsorpcji q a energią aktywacji desorpcji E_d zachodzi zależność (30) (np. Hayward i Trapnell 1964):

(30) $$q=E_d-E_a ,$$

gdzie E_a jest energią aktywacji adsorpcji. Często adsorpcja gazów na metalach jest bardzo szybka, w związku z tym uważa się, że energia aktywacji takiej adsorpcji musi być bardzo mała lub zerowa. Wobec tego

(31) $$q=E_d \ .$$

Zatem ciepło adsorpcji można otrzymać z pomiarów energii aktywacji desorpcji.

Podstawą metod desorpcyjnych są dwa równania. Pierwsze równanie to równanie Arrheniusza (Polanyi'ego-Wignera):

(32) $$-\frac{dn}{dt} = k_d n^x = \nu_x n^x \exp(-E_d/RT) \ ,$$

gdzie n jest liczbą adcząsteczek (adatomów) na jednostce powierzchni adsorbenta (stężenie powierzchniowe), k_d oznacza stałą szybkości desorpcji, x, rząd procesu desorpcji a ν_x symbolizuje czynnik przedwykładniczy. Drugie równanie pozwala wyznaczyć szybkość desorpcji dn/dt. Otrzymuje się je z różniczkowego bilansu masy w badanym układzie pomiarowym. Będzie ono przedstawione później (rów. 35, str. 18). Eksperyment desorpcyjny, pozwalający wyznaczyć szybkość desorpcji dn/dt, można przeprowadzić w warunkach izotermicznych lub nieizotermicznych.

Metoda desorpcji izotermicznej. Najprostszym technicznie sposobem, choć nie zawsze możliwym, przeprowadzenia desorpcji w warunkach izotermicznych jest zmniejszenie ciśnienia gazu nad adsorbentem. Nowicka i wsp. (1990) zamiast obliczać zmianę stężenia adsorbatu na powierzchni filmu żelaza ze zmian gęstości fazy gazowej (pomiar ciśnienia) wyznaczali ją mierząc potencjał powierzchniowy $\Delta\phi_w$ metodą kondensatora statycznego,

(33) $$\Delta\phi_w = f_1(t)_{T=const} \ .$$

Połączenie wyznaczonej zależności (33) z relacją $\Delta\phi_w = f_2(n)_{T=const}$ otrzymaną z innego statycznego eksperymentu kalibrującego, daje funkcję n(t), a więc także $(dn/dt)_{T=const}$. Dysponując takimi danymi otrzymanymi w dwóch różnych temperaturach możliwe jest wyznaczenie energii aktywacji desorpcji, E_d i czynnika przedwykładniczego ν_x.

Polowy mikroskop elektronowy (FEM) umożliwia inny sposób badania desorpcji w warunkach izotermicznych. Goymour i King (1972) używając odróżniających się obrazów otrzymywanych na ekranie FEM jako charakterystycznych punktów dla każdego etapu procesu desorpcji obliczyli energię aktywacji desorpcji E_d. Metoda obliczeń wynika z prostej analizy scałkowanego równania (32). Dla zmiany pokrycia od n_1 do n_2 w ciągu czasu t w ustalonej temperaturze T równanie to przyjmuje postać:

dla x = 1

(34) $$\ln t = \ln [\ln(n_1/n_2)] - \ln \nu + E_d/RT \, .$$

W celu określenia ustalonych pokryć n_1 i n_2 na ostrzu FEM wykorzystano charakterystyczne dla tych pokryć zmiany obrazów. Znajdując w ten sposób czas t dla kilku różnych T łatwo obliczyć z równania (34) ln t = f(1/T) energię aktywacji desorpcji E_d. E_d można otrzymać za pomocą FEM także w inny sposób, mianowicie poprzez pomiar tzw. połowicznego czasu życia, to jest czasu w ciągu którego pokrycie adsorbenta zmienia się od wartości maksymalnej do połowy jego wartości (Nieuwenhuys i Sachtler 1973, Nieuwenhuys 1976, Nieuwenhuys i wsp. 1973).

Klasycznym sposobem badania desorpcji w stałej temperaturze jest metoda pośredniego monitorowania pokrycia, mianowicie poprzez pomiar ciśnienia p (Tompkins 1978). W metodzie tej stałą wartość temperatury desorpcji z adsorbenta w postaci cienkiego drutu osiąga się poprzez jego błyskawiczne oporowe ogrzanie do żądanej wartości temperatury, w której readsorpcja jest zaniedbywalna. Pokrycie w funkcji czasu wyznacza się z równania bilansu masy w układzie zamkniętym.

Wymienione metody desorpcji izotermicznej nie wyczerpują wszystkich metod pozwalających wyznaczyć E_d. Na przykład warto wspomnieć pracę Crowella (1960), w której szybkość desorpcji jest mierzona za pomocą licznika Geigera-Müllera a adsorbat jest promieniotwórczym izotopem czy pracę Helmsa i Madixa (1975), w której adsorbent poddaje się

działaniu skolimowanej wiązki molekularnej adsorbatu o zmiennym natężeniu, jak również pracę Joynera i wsp. (1974), który do monitorowania pokrycia, a zatem do pomiaru szybkości desorpcji w warunkach izotermicznych, wykorzystał szybki analizator Augera.

W badaniach stosuje się często medodę desorpcji nieizotermicznej, ponieważ wygodniejsze jest przeprowadzenie jednego eksperymentu obejmującego cały interesujący zakres temperatur.

Metoda desorpcji nieizorermicznej TDS . Desorpcja termiczna jest najczęściej stosowaną techniką dostarczającą informacji o różnych stanach energetycznych adcząstek i energii aktywacji ich desorpcji, a także o ich populacji i rzędzie procesu desorpcji. Obecnie używa się różnych adsorbentów. Początkowo badano desorpcję na polikrystalicznych drutach i taśmach i opracowano metodę bardzo szybkiej desorpcji (flash filament technique) z prędkością grzania w granicach 10 ÷ 1200 stop/sek. (Ehrlich 1955, 1961, 1963, Smith i Aranoff 1958, Hickmott 1958, Redhead 1961, Yates i Madey 1965, Hansen i Mimeault 1968). Duże znaczenie miało zastosowanie metod desorpcyjnych do monokryształów (Tamm i Schmidt 1969, Ertl i Küppers 1971, Lapujoulade i Neil 1972, 1973, Christmann i wsp. 1974, 1976, McCarty i wsp. 1973, Falconer i Madix 1975) i naparowanych filmów metali (King 1968, Savczenko i Boreskov 1968, Wedler i wsp. 1970, Völter i Procop 1972, Bendorf i Thime 1973, Wedler i Borgmann 1974, Conrad i wsp. 1974). Dla filmów i monokryształów nie jest możliwy bardzo szybki wzrost temperatury, zaś jej górna granica jest ograniczona do znacznie niższych wartości (600 K dla filmów i 800-900 K dla monokryształów).

W typowym eksperymencie desorpcji termicznej adsorbent jest poddawany najpierw odpowiedniej ekspozycji na adsorbat. Następnie po odpompowaniu gazu adsorbent jest ogrzewany. W wyniku ciągłego wzrostu temperatury zaadsorbowany gaz desorbuje i zmienia się ciśnienie w fazie gazowej. Szybkość desorpcji (równanie (32)) rośnie z temperaturą

T lecz maleje wraz ze zmniejszaniem się koncentracji powierzchniowej n, tak więc szybkość desorpcji osiąga w pewnej temperaturze T_m wartość maksymalną. Rejestrowany podczas tego procesu przebieg ciśnienia w funkcji czasu lub temperatury jest nazywany widmem desorpcji. O wartości ciśnienia w układzie decyduje szybkość napływu i odpływu gazu z układu. Źródłem napływu gazu jest, oprócz desorpcji z adsorbenta, kontrolowany napływ gazu ze zbiornika adsorbatu oraz desorpcja ze ścianek układu i elektrycznych doprowadzeń do adsorbenta. Natomiast odpływ gazu następuje nie tylko w wyniku pompowania przez pompy lecz także w wyniku pompowania gazu przez mierniki ciśnienia i readsorpcję na adsorbencie i na ścianach układu. Readsorpcja gazu na adsorbencie jest minimalizowana dzięki utrzymywaniu wystarczjąco niskiego ciśnienia nad adsorbentem poprzez szybkie odpompowywanie gazu. Trudno jest uniknąć w takim eksperymencie adsorpcji i desorpcji na ściankach układu, co zmniejsza dokładność pomiarów (Ehrlich 1961, Peng i Dawson 1971, Peterman 1972, Dawson i Walker 1976). W pomiarach desorpcji termicznej zakłada się, że cały adsorbat desorbujący z próbki znajduje się w fazie gazowej, tymczasem w wyższych temperaturach może nastąpić dyfuzja gazu do wnętrza adsorbenta (Moore i Unterwald 1964, Tamm i Schmidt 1971, Yonehara i Schmidt 1971, Lapujoulade i Neil 1972, Ko i Schmidt 1974).

Jeśli założy się, że podczas termodesorpcji nie zachodzi readsorpcja na próbce, ani wspomniana dyfuzja a adsorpcja na ściankach układu może być pominięta, to związek między ciśnieniem p a szybkością desorpcji dn/dt (bilans masy) przedstawia się następująco:

$$\frac{V}{kT}\frac{dp}{dt} = L - A\frac{dn}{dt} - \frac{S_p}{kT}p, \tag{35}$$

gdzie przyjęto następujące oznaczenia: L-szybkość napływu gazu, S_p-szybkość pompowania, V-objętość układu, A-powierzchnia adsorbenta. W warukach stacjonarnych zachodzi równość: $L=S_p p_{eq}/kT$, stąd równanie

(35) przybiera postać:

(36) $$-\frac{dn}{dt} = \frac{V}{kTA}\left[\frac{d\bar{p}}{dt} + \frac{\bar{p}}{\tau_c}\right] = \frac{V}{kTA}\left[\frac{d\bar{p}}{dt} + \frac{\bar{p}\cdot S}{V}\right]$$

gdzie $\bar{p}=p-p_{eq}$, natomiast $\tau_c=V/S$ jest tzw. charakterystycznym czasem pompowania. Z ostatniego równania wynika, że kiedy $\tau_c \rightarrow \infty$, tzn. dla małych szybkości pompowania S_p i szybkiego grzania próbki lub dla układu zamkniętego, szybkość desorpcji dn/dt jest proporcjonalna do $d\bar{p}/dt$. W takich warunkach jest niemożliwe całkowite wyeliminowanie pompowania sondy ciśnieniowej większości gazów, natomiast spełnienie warunku zminimalizowania readsorpcji wymaga, jak już wspomniano, użycia dużych szybkości pompowania. Dlatego też na ogół wykonuje się eksperymenty desorpcyjne w warunkach kiedy $\tau_c \rightarrow 0$ (Redhead 1962, Carter 1962), a więc kiedy szybkość pompowania S_p jest duża, szybkość desorpcji dn/dt jest wtedy proporcjonalna do ciśnienia a maksimum szybkości desorpcji odpowiada maksimum ciśnienia w widmie desorpcji.

Istnieją różne metody analizy widm desorpcyjnych pozwalające otrzymać energię aktywacji desorpcji E_d. W każdej z nich istotna jest znajomość przebiegu temperatury w czasie, ponieważ pozwala ona zanalizować przebieg krzywej desorpcji. Niemal wszystkie metody wymagają sterowania temperaturą w taki sposób, żeby zależność T od t była prostą funkcją analityczną. Z matematycznego punktu widzenia sytuacja jest najprostsza, gdy T zmienia się w czasie hiperbolicznie lub liniowo.

Warunek na maksimum szybkości desorpcji spełniony jest, gdy $\frac{d}{dt}\left[\frac{dn}{dt}\right]=0$. W najprostszym przypadku, kiedy czynnik przedwykładniczy ν_x i energia aktywacji desorpcji E_d (równanie (32)) nie zależy od temperatury T i stężenia powierzchniowego n, temperatura adsorbenta zmienia się liniowo w czasie: $T=T_0+\beta t$ a pompowanie jest szybkie ($\tau_c \rightarrow 0$), otrzymuje się, po podstawieniu równania (32) do warunku na maksimum szybkości desorpcji, równanie wiążące E_d z temperaturą maksimum szybkości

desorpcji T_m:

(37) $$\frac{E_d}{RT_m^2} = \frac{\nu_1}{\beta} \exp\left[-\frac{E_d}{RT_m}\right]$$ dla x=1,

(38) $$\frac{E_d}{RT_m^2} = \frac{n_o\nu_2}{\beta} \exp\left[-\frac{E_d}{RT_m}\right]$$ dla x=2,

gdzie n_o jest początkowym stężeniem powierzchniowym a x jest rzędem desorpcji. Powyższe równania pozwalają otrzymać energię aktywacji desorpcji E_d w różny sposób:

1) W przypadku obliczeń półilościowych i desorpcji pierwszego rzędu można postąpić następująco. Przekształcając równanie (37) do postaci:

(39) $$E_d/RT_m=\ln(\nu/\beta)-\ln(E_d/RT_m^2)$$

i zaniedbując mały drugi składnik po prawej stronie równania (39) otrzymuje się:

(40) $$E_d/RT_m=\ln(\nu/\beta)-\ln[T_m/\ln(\nu/\beta)] .$$

Zatem, przyjmując za ν typową wartość oscylacji równą $10^{13}s^{-1}$, do obliczenia E_d wystarczy znajomość temperatury T_m, w której wystąpiło maksimum ciśnienia w widmie desorpcji.

2) W praktyce wartość oscylacji ν może się różnić o kilka rzędów wielkości od wartości typowej i lepiej wtedy przeprowadzić eksperymenty desorpcyjne dla co najmniej dwóch szybkości grzania β_1 i β_2. Z równania (37) lub (38) niezależnie od rzędu desorpcji otrzymujemy:

(41) $$\frac{E_d}{R}\left[\frac{1}{T_{m2}} - \frac{1}{T_{m1}}\right] = 2\ln\frac{T_{m2}}{T_{m1}} + \ln\frac{\beta_2}{\beta_1} ,$$

gdzie T_{m1}, T_{m2} są temperaturami maksimum szybkości desorpcji odpowiednio dla szybkości β_1 i β_2. Także czynnik przedwykładniczy ν może być obliczony podstawiając energię aktywacji E_d do równania (37) lub (38).

3) Z równania (38) wynika, że dla desorpcji drugiego rzędu tempera-

tura maksimum szybkości desorpcji T_m zależy od pokrycia początkowego n_o. Wykreślając zatem $\ln(n_o T_m^2)$ w funkcji $1/T_m$ otrzymujemy linię prostą o nachyleniu E_d/R.

4) Redhead (1962) pokazał, że dokonując dosyć złożonych przekształceń i przybliżeń można energię aktywacji desorpcji E_d otrzymać z analizy kształtu piku widma desorpcyjnego (Schmidt 1974, Dresser i wsp. 1974).

5) W sposobach od 1 do 4 zakładano, że temperatura próbki zmienia się w sposób programowany. Jest możliwe także otrzymanie E_d z eksperymentu desorpcyjnego nie zadając żadnego określonego programu temperatury (Ageev i wsp. 1964, Lord i Kittelberger 1974, Falconer i Madix 1975). Metoda ta wymaga jednak określenia trzech parametrów (n, dn/dt, T) dla wielu punktów widma desorpcyjnego. Jeśli równanie (32) przekształci się do postaci:

(42) $$\ln\left[-\frac{1}{n^x}\frac{dn}{dt}\right] = \ln \nu_x - \frac{E_d}{RT} ,$$

wówczas wykreślając $\ln(\frac{1}{n^x}\frac{dn}{dt})$ w funkcji $1/T$ otrzymuje się linię prostą o nachyleniu E_d/R, jeśli tylko wybierze się odpowiedni rząd procesu desorpcji.

Energia aktywacji desorpcji E_d nie jest na ogół jednakowa na całej powierzchni adsorbenta. O jej wartości może decydować rodzaj miejsca na powierzchni jak i stężenie powierzchniowe (Dawson i Peng 1972, Nowicka i wsp. 1984, 1985). Tłumaczy to występowanie w widmie desorpcji na ogół wielu pików lepiej lub gorzej rozdzielonych. Odpowiednikiem równania (32) jest wtedy równanie:

(43) $$-\frac{d\bar{n}}{dt} = \sum_i \nu_{x_i} n_i^{x_i} \exp(-E_i/RT) ,$$

dla i stanów adsorpcyjnych i $\bar{n}=\sum n_i$. Ponadto mogą występować różne mechanizmy desorpcyjne, chociaż początkowa warstwa adsorbatu była jednorodna. Na przykład zmiana ruchliwości powierzchniowej wraz z

pokryciem może spowodować zmianę rzędu desorpcji (Dawson i Peng 1972). Jeśli piki w widmie desorpcyjnym są dobrze rozdzielone, to można je analizować metodami przedstawionymi jak wyżej, natomiast w przypadku przeciwnym analiza widma jest złożona pod względem zarówno teoretycznym jak i eksperymentalnym (Winterbottom 1972, Smutek i wsp. 1975).

Wspomniane trudności, które mogą wystąpić w metodzie desorpcji termicznej (reaadsorpcja na próbce, adsorpcja i desorpcja na ściankach układu, dyfuzja do i z wnętrza adsorbenta, możliwość przejścia pomiędzy różnymi stanami adsorbatu podczas ogrzewania a także możliwość istnienia zależności czynnika przedwykładniczego ν i energii aktywacji desorpcji E_d od temperatury i stężenia powierzchniowego), sprawiają, że analiza widma desorpcyjnego może być bardzo kłopotliwa i trudno jest gwarantować poprawność otrzymanych wartości energii aktywacji E_d. Ponadto ciepła adsorpcji wyznaczone z pomiarów kinetycznych nie są termodynamicznie jednoznacznie określone, gdyż nie są wyznaczane w warunkach równowagowych. W związku z tym bezpośrednia kalorymetryczna metoda pomiaru ciepła adsorpcji traktowana jest jako bardziej wiarygodna.

2.4. Kalorymetryczne metody pomiaru ciepła adsorpcji

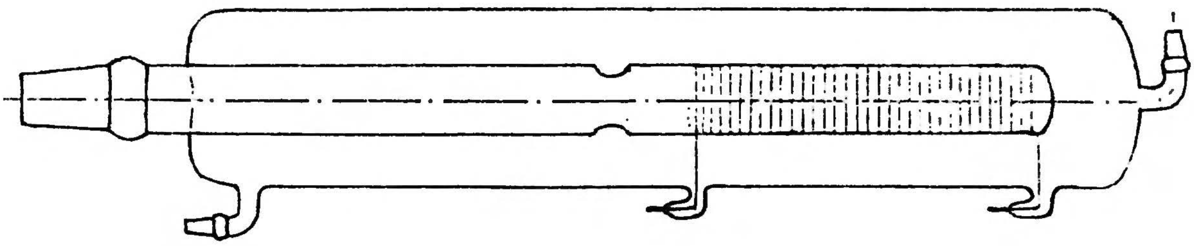
Kalorymetryczne metody pomiaru ciepła adsorpcji zostały opisane przez Randzia (1975). W związku z czym będą one tutaj przedstawione krótko z wyeksponowaniem nowszych prac w tym zakresie. Kalorymetryczne pomiary ciepła adsorpcji na czystych powierzchniach metali dotyczą adsorbentów w postaci drutów, taśm i naparowanych cienkich warstw oraz monokryształu.

Kalorymetry z włóknem. Pionierem bezpośrednich kalorymetrycznych pomiarów ciepła adsorpcji jest Roberts (1934, 1935). Ideą tej metody jest zastosowanie metalowego włókna (wolframu) jednocześnie jako adsorbenta i jako kalorymetru, a ściślej mówiąc jako rezystancyjnego

czujnika temperatury mierzącego zmianę temperatury powodowaną wydzielaniem się ciepła wskutek zachodzącej na nim adsorpcji. Znacznego postępu w tej metodzie pomiarowej dokonali Kisliuk (1959) oraz Eley i Norton (1970), Norton i Richards (1974), którzy udoskonalili układ dozowania i elektronikę układu pomiarowego. Metodę tę cechują poważne wady. Po pierwsze ograniczona jest ona do włokien metalicznych, które można błyskawicznie oczyścić przez gwałtowne ogrzanie do wysokiej temperatury. Po wtóre jest ograniczona do gwałtownej adsorpcji ze względu na przewodzenie ciepła przez fazę gazową (włokno-adsorbent działa jak miernik Piraniego).

Kalorymetry z naparowanymi cienkimi warstwami. W 1934 Beebe zasugerował wykonanie pomiarów ciepła adsorpcji na filmach metali, zaś Beeck w 1945 po raz pierwszy skonstruował kalorymetr, w którym adsorbent w postaci cienkiej warstwy (filmu) metalu mógł być przygotowywany in situ w warunkach wysokiej próżni. Nie posiadał on wad kalorymetru Robertsa a ponadto miał w porównaniu z nim ogromną zaletę, mianowicie adsorbent mógł mieć o trzy rzędy większą powierzchnię. Kalorymetr tego typu był później ulepszany i modyfikowany przez Wahbę i Kemballa (1953), Bagga i Tompkinsa (1955), Klemperera i Stone'a (1957), Brennana i wsp. (1960, 1964, 1965, 1966), Wedlera i wsp. (1960, 1961, 1966), Černy'ego i wsp. (1966) oraz Randzia i Zielenkiewicza (1976).

Konstrukcja kalorymetru typu Beecka (rys.1) została przedstawiona na rys.1. Zasadniczą częścią kalorymetru jest cienki szklany cylinder z denkiem, na wewnętrzną powierzchnię którego naparowuje się adsorbent w postaci cienkiej warstwy (filmu), zaś na zewnętrznej powierzchni nawinięty jest czujnik temperatury, w postaci cienkiego drutu z platyny, stanowiącego ramię mostka Wheatstone'a. Pomiar małej ilości ciepła wymaga, żeby cylinder posiadał jak najmniejszą pojemność cieplną, a więc możliwie jak najmniejszą grubość ścianek, co osiąga się w różny sposób. Cylinder połączony jest z układem próżniowym i układem dozują-



Rys. 1. Schematyczny rysunek oryginalnego kalorymetru adsorpcyjnego Beecka (1950)

cym rurką i mieści się w szklanym płaszczu, który można odpompować do wysokiej próżni w celu zmniejszenia strat ciepła. Całość jest zanurzona w termostacie. Adsorpcji wpuszczonej do kalorymetru porcji gazu towarzyszy wydzielające się ciepło, które powoduje ogrzanie platynowego czujnika temperatury, w wyniku czego zmienia się jego oporność a więc i wychylenie galwanometru na wyjściu mostka Wheatstone'a. Na podstawie wartości wychylenia galwanometru, po wykalibrowaniu kalorymetru, oblicza się ilość ciepła wydzieloną w wyniku adsorpcji gazu.

Procedura pozwalająca ocenić wartość ciepła wydzielonego w cylindrze kalorymetru, wynika z bilansu mocy cieplnej. Niech w kalorymetrze wydzieli się ciepło $\dot{Q}$ o mocy P(t). Z jednej strony w kalorymetrze następuje akumulacja ciepła, którą można przedstawić wzorem:

(44) $$\frac{dQ^{+}}{dt} = C\,\frac{d(\Delta T)}{dt} ,$$

gdzie C oznacza pojemność cieplną kalorymetru, zaś ΔT, różnicę temperatur między kalorymetrem a termostatem. Z drugiej strony część ciepła jest wymieniana między kalorymetrem a termostatem. Černy i Ponec (1968) wykazał, że proces ten dla opisanej wyżej konstrukcji kalorymetru można opisać równaniem Newtona:

$$\frac{dQ^-}{dt} = \alpha\, \Delta T \,, \tag{45}$$

gdzie α jest współczynnikiem wymiany ciepła w J/Ksek . Zatem w każdej chwili bilans mocy opisany jest równaniem:

$$\frac{dQ^+}{dt} + \frac{dQ^-}{dt} = P(t) \,, \text{ czyli} \tag{46}$$

$$C\,\frac{d(\Delta T)}{dt} + \alpha\, \Delta T = P(t) \,. \tag{47}$$

Zakładając, że wychylenie urządzenia rejestrującego l jest proporcjonalne do ΔT ($g\Delta T=l$) otrzymuje się:

$$\frac{C}{g}\,\frac{dl}{dt} + \frac{\alpha}{g}\, l = P(t) \,. \tag{48}$$

Zatem wydzielone ciepło Q(t) w funkcji czasu wynosi:

$$Q(t)=\int Pdt= \frac{C}{g}\int_0^t dl + \frac{\alpha}{g}\int_0^t ldt = \frac{C}{g}\,[l(t)-l(0)] + \frac{\alpha}{g}\int_0^t ldt \,. \tag{49}$$

Korzystając z równania (48) całkowity efekt cieplny $Q=\int Pdt$ obliczano w różny sposób. Metodę konstrukcji krzywej adiabatycznej z termogramu l(t) stosował Beeck i wsp.(1950), Wahba i Kemball (1953), Bagg i Tompkins (1955), Brennan i wsp.(1960). Inną metodę, uproszczoną w stosunku do pierwszej i nie zawsze skuteczną, polegającą na graficznej ekstrapolacji krzywej stygnięcia termogramu do czasu zerowego stosowali Roberts (1934, 1935), Klemperer i Stone (1957), Černy i wsp. (1966), Wedler (1960). Wedler i Bröcker (1966) zastosowali najprostszą metodę, która wynika z równania (49). Mianowicie, po czasie odpowiednio długim, kiedy P(t)=0, wychylenie l(t) wraca do wartości początkowej l(0) i wówczas z równania (49) wynika, że

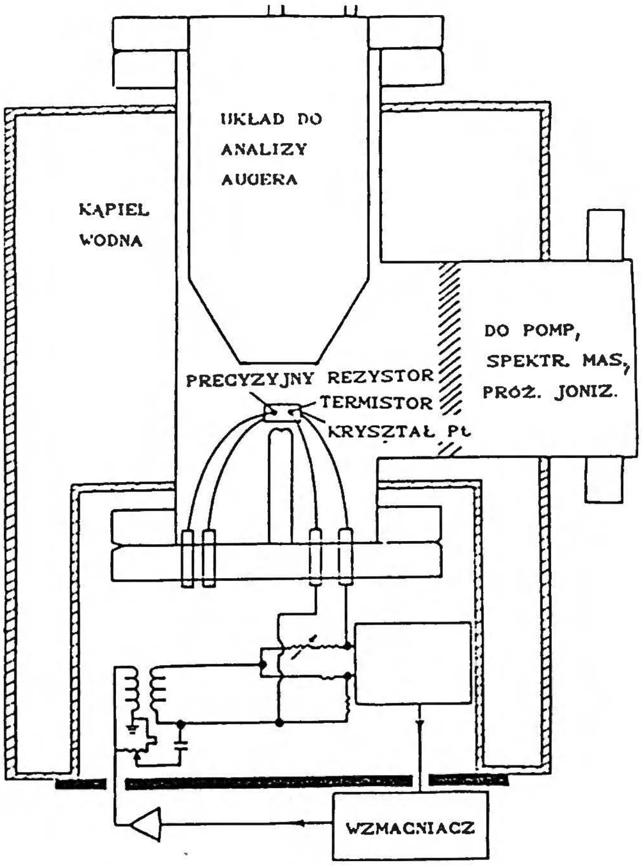
$$Q = \frac{\alpha}{g}\int ldt \,. \tag{50}$$

Wydzielone ciepło jest więc proporcjonalne do powierzchni pod termogramem l(t).

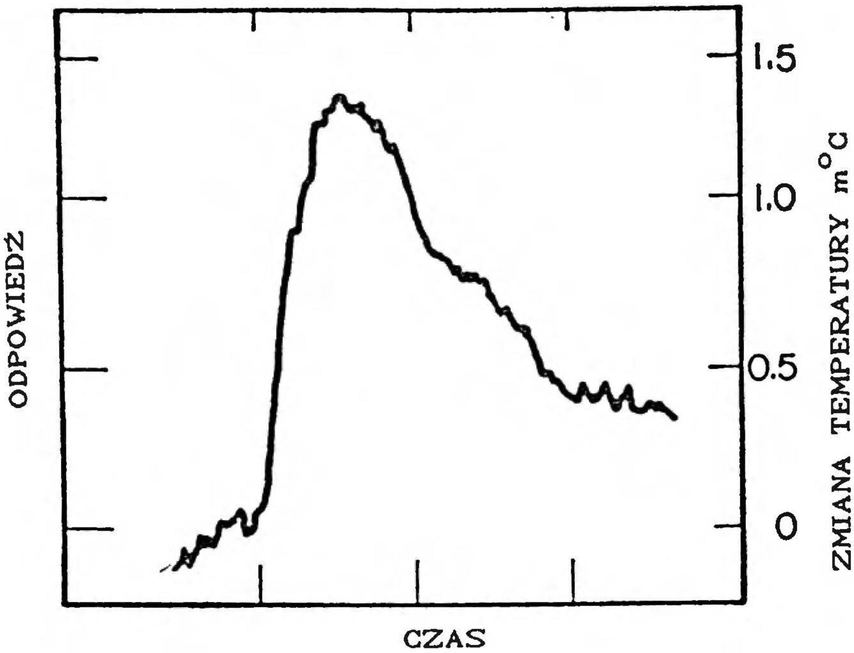
Z równania (49) wynika, że do wyznaczenia nieznanego ciepła wydzielonego w kalorymetrze konieczna jest znajomość wartości stosunków $\frac{C}{g}$ i $\frac{\alpha}{g}$. Znajduje się je po przeprowadzeniu odpowiedniej

kalibracji kalorymetru. Polega ona na wydzieleniu w kalorymetrze znanego ciepła; jak dotąd jest to ciepło Joula, bo nie znamy żadnego wzorca cieplnego dla układów adsorpcyjnych gaz-metal. Opracowano dwie metody kalibracji kalorymetru. Jedna z nich polega na analizie stanu ustalonego kalorymetru (Wahba i Kemball 1953). Druga, zwana metodą impulsów cieplnych (Bagg i Tompkins 1955, Brennan i wsp.1960), polega na analizie odpowiedzi kalorymetru na krótki impuls mocy elektrycznej wydzielonej w grzejniku wzorcowym, którym jest najczęściej drut platynowy nawinięty na cylinder kalorymetru. Wydaje się, że ostatnia metoda wzorcowania jest najwłaściwszą, ponieważ kształt termogramu wzorcowego jest niemal identyczny jak kształt termogramu adsorpcji.

Kalorymetria adsorpcyjna bardzo długo nie dotyczyła takich adsorbentów jak monokryształ. Pierwszy krok w tym kierunku uczynili Kyser i Masel (1986) i choć ich metoda jest jeszcze bardzo niedoskonała, to ze względu na możliwość bezpośredniego pomiaru ciepła adsorpcji na wyróżnionych powierzchniach krystalograficznych zostanie ona tutaj omówiona. Centralną częścią układu pomiarowego (rys. 2A) jest kryształ Pt(111) umieszczony w komorze próżniowej, która z kolei zanurzona jest w kąpieli wodnej dobrze termostatowanej, aby uniknąć płynięcia linii bazy. W otworach po obu stronach kryształu są umieszczone termistory pokryte szkłem. Jeden z nich tworząc ramię układu mostkowego służy do pomiaru zmian temperatury kryształu, drugi - do wytworzenia ciepła podczas kalibracji. W momencie ustabilizowania się temperatury kryształu wpuszczany jest gaz (CO) do komory i mierzona jest zmiana temperatury kryształu. Rysunek (2B) przedstawia termogram będący odpowiedzią na adsorpcję 10^{-9} moli CO na monokrysztale. Wydzielone ciepło obliczano drogą porównania krzywych adiabatycznych otrzymanych z odpowiedzi na efekt cieplny w termistorze kalibracyjnym i odpowiedzi na efekt cieplny spowodowany adsorpcją CO na monokrysztale. Ilość zaadsorbowanego gazu wyznaczono posługując się spektroskopią Augera.



Rys. 2A. Schemat układu do pomiaru ciepła adsorpcji na monokrysztale (Kyser i Masel 1986)



Rys. 2B. Odpowiedź kalorymetru na adsorpcję 40% monowarstwy CO (Kyser i Masel 1986)

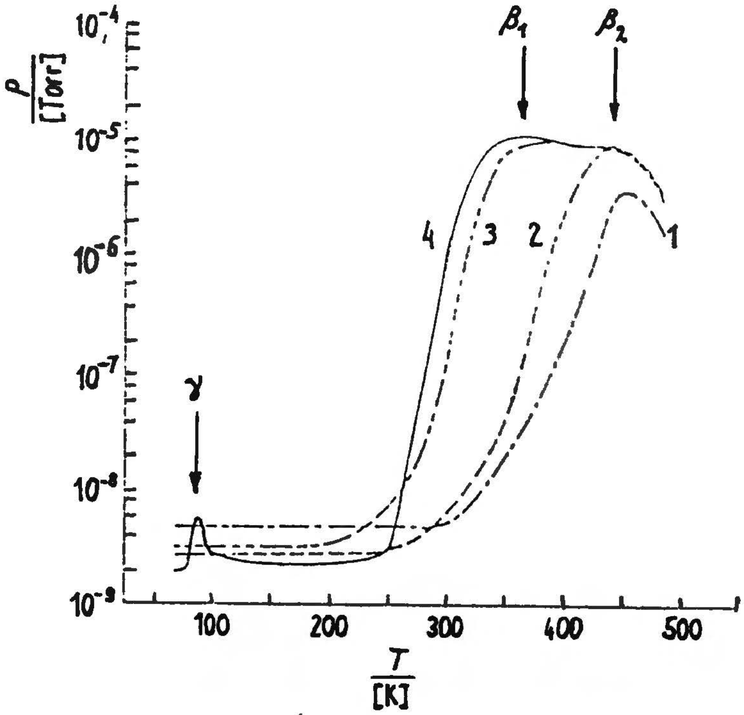
2.5. Energetyka układu adsorpcyjnego H_2/Fe

Żelazo jest dobrze znanym katalizatorem w wielu procesach o znaczeniu przemysłowym, w których reagentem jest wodór (Anderson 1956, Mills i Steffgen 1973). Mimo to w literaturze dostępnych jest niezbyt wiele informacji dotyczących układu H_2/Fe. Beeck (1950) badając izobary adsorpcji wodoru na cienkich warstwach żelaza obserwował odwracalnie i nieodwracalnie adsorbowany wodór. Na ich podstawie uznał, że nieodwracalnie zaadsorbowany wodór jest związany z powierzchnią żelaza, zaś forma odwracalna rozpuszcza się w masie badanej próbki. Z kolei Porter i Tompkins (1953), badając kinetykę sorpcji wodoru na filmach żelaza w temperaturach 78 - 140 K, stwierdzili, że około 80% gazu podlega szybkiej chemisorpcji w ciągu około 10 sekund, natomiast pozostałe 20% gazu jest sorbowane bardzo wolno w ciągu 24 godzin lub dłużej. Biorąc pod uwagę, że owe 20% gazu przewyższa o kilka rzędów znaną rozpuszczalność wodoru w żelazie, przyjęli, że ten powolny proces jest spowodowany aktywowaną dyfuzją powierzchniową adatomów do centrów adsorpcyjnych niedostępnych bezpośrednio z fazy gazowej. Wyznaczone przez nich izosteryczne ciepło adsorpcji z izoterm w 195, 273 i 306 K zmieniało się liniowo od 80 do 15 kJ/mol w zakresie równowagowych ciśnień od 10^{-5} do 10^{-1}Tr (1Tr = 133.3 Pa).

Chornet i Coughlin (1972) badali adsorpcję i desorpcję wodoru na polikrystalicznej powierzchni drutu żelaza metodą bardzo szybkiej desorpcji. Zdaniem autorów ich wyniki przemawiają za istnieniem jednej formy adsorbatu w temperaturze 298 K. Z izobar wyznaczyli izosteryczne ciepło adsorpcji w zakresie równowagowych ciśnień 10^{-9}-10^{-5}Tr, które niemal w całym zakresie pokryć posiadało stałą wartość (88 kJ/mol).

Wedler i Borgmann (1974) badali adsorpcję wodoru na cienkich warstwach żelaza metodą desorpcji termicznej i pomiaru zmian oporności elektrycznej. Otrzymane przez nich widma desorpcyjne (rys.3) sugerują istnienie trzech różnych stanów adsorpcyjnych. Jeden z nich γ

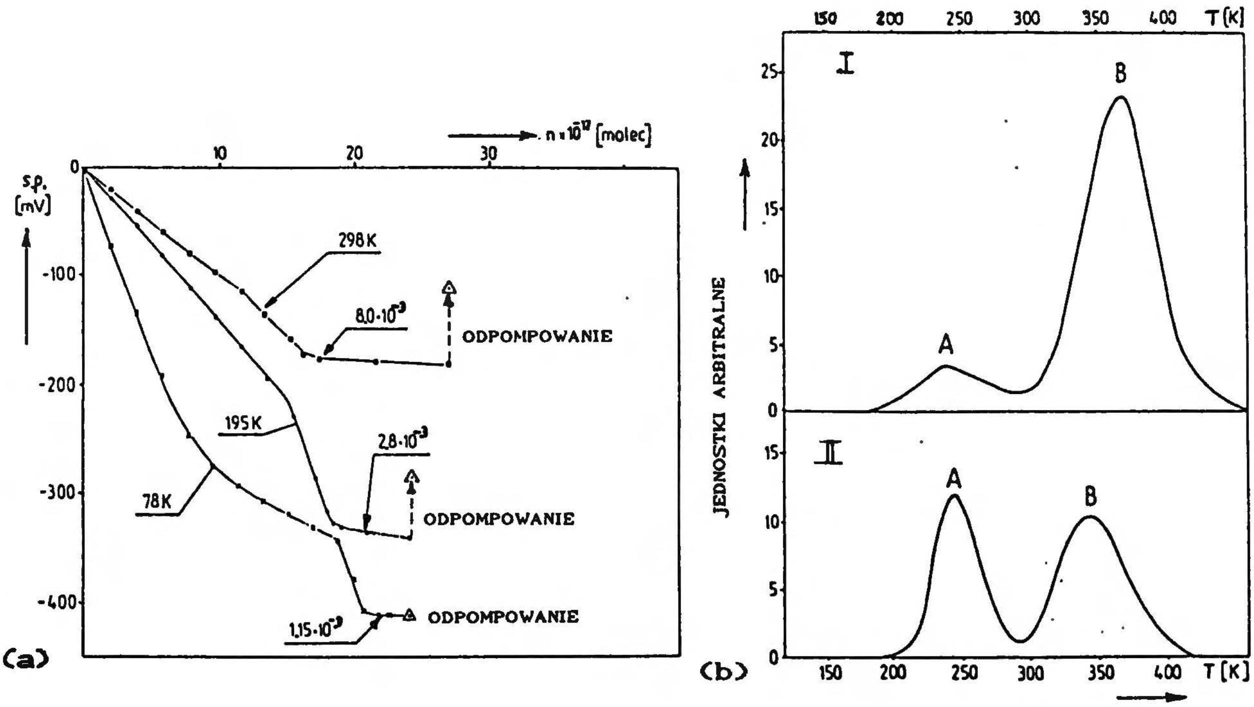
przypisują fizysorpcji, dwa pozostałe β_1 i β_2 chemisorpcji.



Rys.3. Widma termodesorpcyjne wodoru z filmu żelaza dla różnych pokryć początkowych θ. Krzywa 1- θ=0.2, krzywa 2- θ=0.5, krzywa 3- θ=0.8, krzywa 4- θ=1.1 (Wedler i Borgman 1974).

Bozso i wsp. (1977) badali adsorpcję wodoru na pojedynczych powierzchniach krystalicznych żelaza (110), (100), (111) za pomocą termodesorpcji, LEED-u, spektroskopii fotoelektronów i pomiaru zmian pracy wyjścia $\Delta\phi_w$. Stwierdzili istnienie dwóch stanów adsorpcyjnych na płaszczyznach (110) i (100), natomiast trzy stany adsorpcyjne na płaszczyźnie (111). Początkowe energie aktywacji desorpcji wynosiły 109, 100 i 88 kJ/mol odpowiednio dla płaszczyzn (110), (100) i (111).

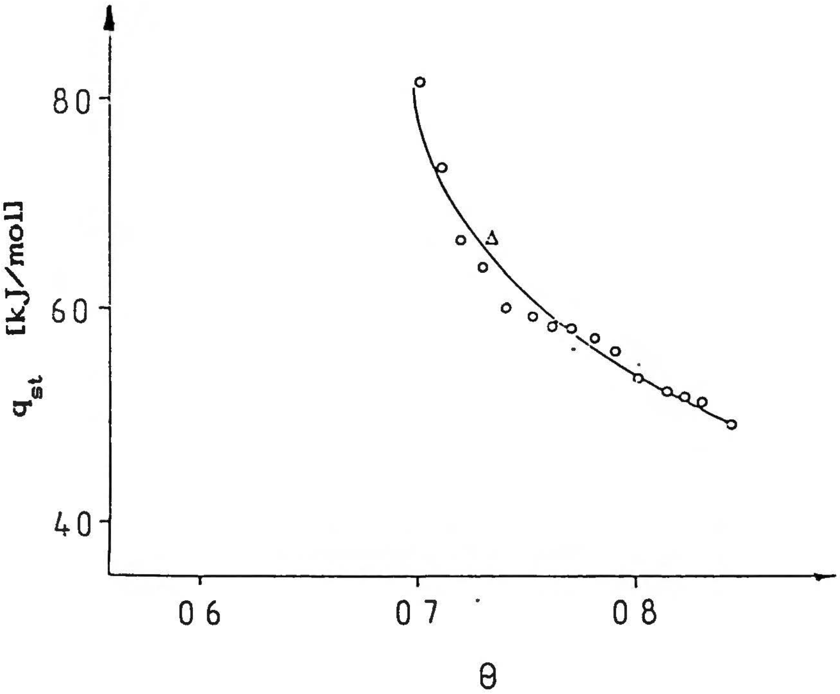
Nowicka i wsp. (1984, 1985, 1990) oraz Nowicka i Duś (1984) badali zmiany potencjału powierzchniowego $\Delta\phi_w$ mierzonego metodą kondensatora statycznego w temperaturach 298, 195 i 78 K oraz widma termodesorpcyjne wodoru na cienkich naparowanych warstwach żelaza. Uzyskane wyniki pomiarów (przykład na rys.4) pozwoliły im rozróżnić dwa stany energetyczne: silnie związany β_s^- (89 kJ/mol) oraz słabo związany β_w^- (68



Rys. 4. (a) Zależność potencjału powierzchniowego s.p. fimu żelaza od ilości zaadsorbowanego wodoru w 78, 195, 298K. (b) Widma termodesorpcyjne wodoru zaadsorbowanego na filmie żelaza pod ciśnieniem rzędu 10^{-2}Tr. Widmo I odpowiada adsorpcji wodoru w 78K, widmo II odpowiada adsorpcji w 298K, po której szybko ochłodzano układ do 78K (Nowicka i wsp. 1984).

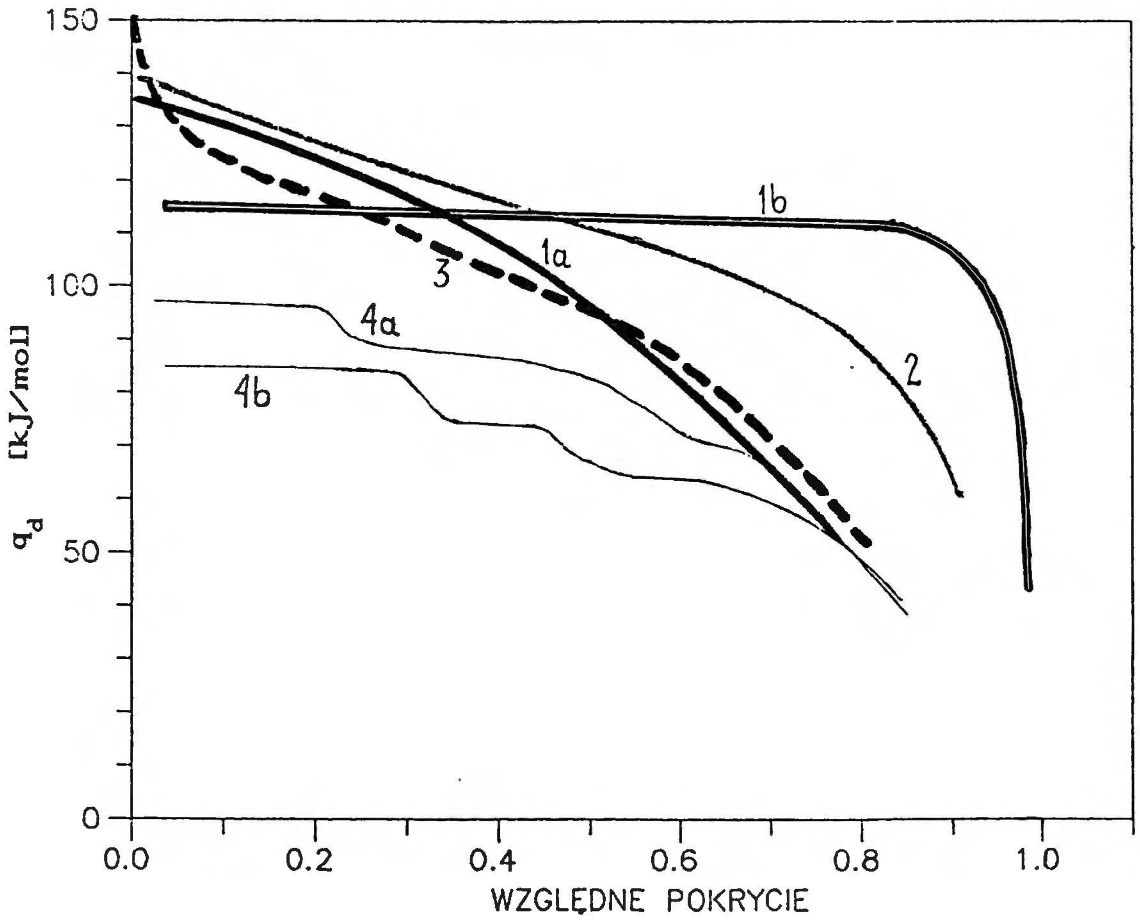
kJ/mol). Wywnioskowali, że stan β_w^- powstaje w wyniku wzajemnych oddziaływań odpychających między adatomami w warstwie adsorpcyjnej, kiedy pokrycie żelaza wodorem przekracza pewną wartość krytyczną. Obniżanie ciśnienia w temperaturach 298 K i 195 K powodowało szybką izotermiczną desorpcję stanu β_w^- , natomiast w temperaturze 78 K stan ten pozostawał stabilny na powierzchni. Na podstawie analizy czasu życia stanu β_w^- autorzy wywnioskowali, że dolna granica energii wiązania wynosi ca 24 kJ/mol. Rysunek 5 przedstawia wyznaczone z izoterm izosteryczne ciepło adsorpcji stanu β_w^- w funkcji pokrycia (Nowicka i wsp. 1990).

Jak dotąd jedynie Wedler i wsp. (1978) wykonali bezpośrednie pomiary kalorymetryczne ciepła adsorpcji wodoru na żelazie przygotowanym w warunkach ultrawysokiej próżni. Znane są pomiary kalorymetryczne z lat



Rys.5. Izosteryczne ciepło adsorpcji wodoru formy β_w^- w funkcji pokrycia (Nowicka i wsp. 1990).

pięćdziesiątych dotyczące tego samego układu wykonane przez Beecka (1950), Wahbę i Kemballa (1953) oraz Bagga i Tompkinsa (1955), lecz zostały one wykonane w nieodpowiednich warunkach próżniowych. Autorzy wymienionych prac czynią swe własne założenia co do stopnia pokrycia powierzchni adsorbenta adsorbatem, co czyni rezultat porównania wyników wątpliwym. Dlatego też przedstawiając na rys.6 wygładzone wyniki wszystkich dotychczasowych kalorymetrycznych pomiarów ciepła adsorpcji wprowadzono tzw. względną skalę pokrycia adsorbenta adsorbatem (Zommer i wsp. 1990). Taką skalę definiujemy jako stosunek ilości adsorbatu aktualnie zaadsorbowanego do ilości potrzebnej do nasycenia powierzchni adsorbenta w danej temperaturze. Stan nasycenia powierzchni metalu adsorbatem wyznaczamy na podstawie asymptoty opadającej części wykresu zależności różniczkowego ciepła adsorpcji od pokrycia. Punkt przecięcia osi ilości zaadsorbowanej asymptotą daje ilość adsorbatu potrzebną do nasycenia powierzchni adsorbenta adsorbatem.



Rys.6. Różniczkowe ciepło adsorpcji q_d wodoru na naparowanych filmach żelaza w funkcji pokrycia wyznaczone kalorymetrycznie;
1a w 296K, 1b w 90K - Beeck(1950),
2 w 294K - Wahba i Kemball(1953),
3 w 305K - Bagg i Tompkins(1955),
4a w 273K, 4b w 77K - Wedler i wsp.(1978).

Jak wyżej wspomniano pomiary różniczkowego ciepła adsorpcji zostały wykonane jedynie przez Wedlera i wsp. (1978) w odpowiednich warunkach próżniowych gwarantujących otrzymanie czystych warstw żelaza w temperaturach 273 i 78 K. Jak dotąd nie ma w literaturze takich danych dla układu H_2/Fe w wyższych temperaturach. Równanie Kirchhoffa pozwoliłoby obliczyć ciepło adsorpcji w funkcji temperatury, gdyby znana była wartość ciepła właściwego warstwy zaadsorbowanej c_s oraz jego zależność od temperatury. Znane są w literaturze bardzo nieliczne

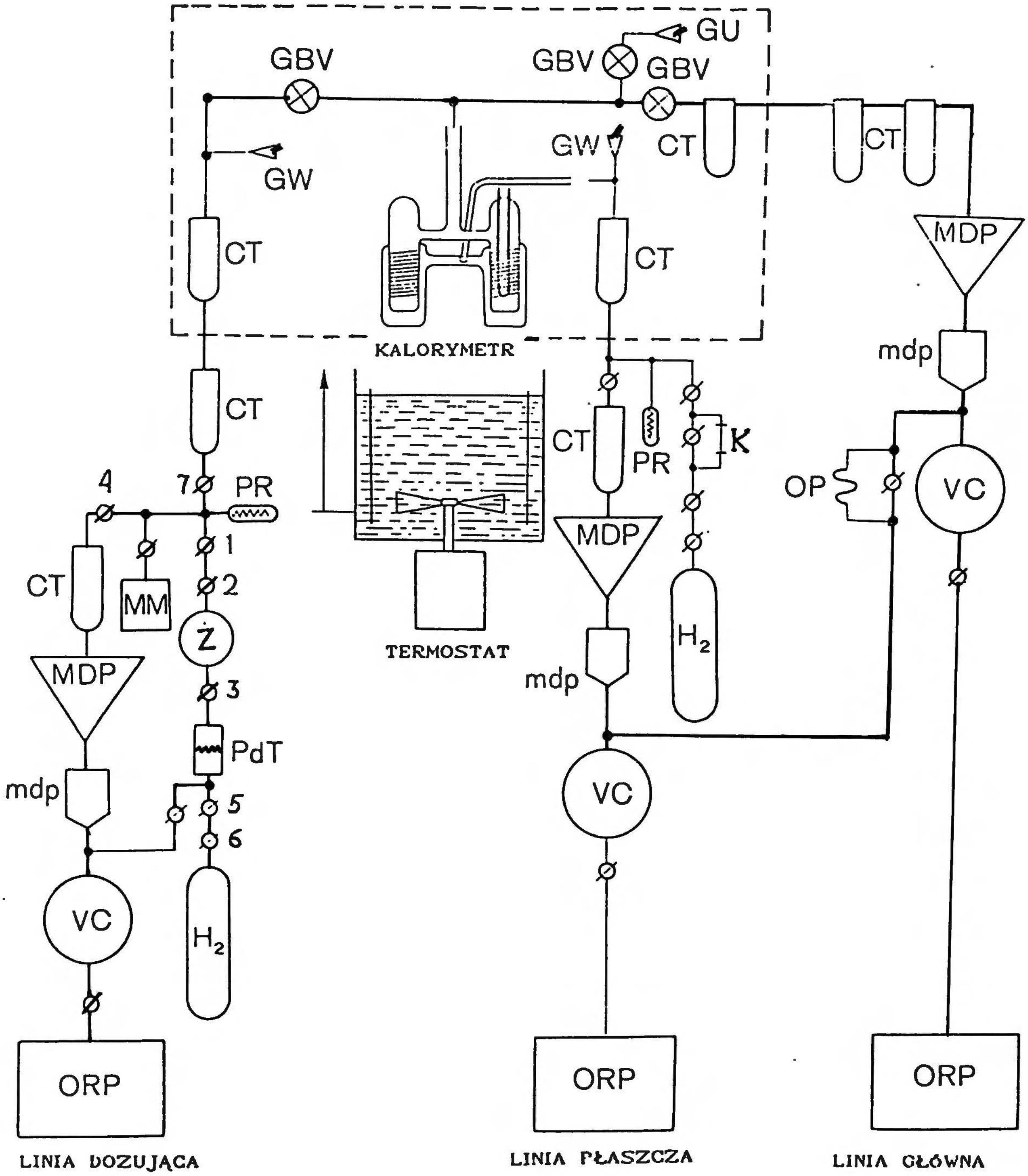
pomiary pojemności cieplnej warstwy zaadsorbowanej (Young i Crowell 1962, Marx 1985), lecz dotyczą one innych układów adsorpcyjnych, w których adsorbent posiadał bardzo mocno rozwiniętą powierzchnię, co dawało mierzalny udział adsorbatu w całkowitej pojemności cieplnej badanego układu. Takie dane ($c_s(T)$) dla układu H_2/Fe są w literaturze niedostępne. W związku z tym i ze wspomnianymi ograniczeniami metod kinetycznych i równowagowych (w paragrafie 2.3) wiarygodnym sposobem wyznaczania ciepła adsorpcji wodoru na żelazie pozostaje bezpośredni pomiar kalorymetryczny.

3. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Schemat skonstruowanego stanowiska laboratyjnego do pomiaru ciepła adsorpcji gazów na naparowanych filmach metali przedstawiony jest na rys.7 (Zommer i wsp. 1990). Stanowisko to składa się z następujących głównych części: 1) układu wytwarzania ultrawysokiej próżni (układu UHV), 2) kalorymetru właściwego z nieuwidocznionym układem naboru i przetwarzania danych, 3) termostatu. Zadaniem termostatu jest zapewnienie stałości temperatury kąpieli, w której znajduje się kalorymetr, dzięki czemu bardzo małe zmiany temperatury naczynia kalorymetrycznego wywołane procesem adsorpcji mogą być wyróżnione i zarejestrowane. Z kolei naczynie kalorymetryczne o odpowiedniej konstrukcji wraz z układem rejestrującym umożliwia detekcję sygnału kalorymetrycznego i jego przetworzenie. Konstrukcja kalorymetru zapewnia możliwość przygotowania adsorbenta bezpośrednio w kalorymetrze. W normalnych warunkach powierzchnia adsorbenta pokryta jest w mniejszym lub większym stopniu grubą warstwą zaadsorbowanej substancji. Jest to rezultat adsorpcyjnych właściwości powierzchni i natura tej warstwy zupełnie jest nieznana. Dlatego też eksperymenty adsorpcyjne wymagają czystej, bez żadnych pierwotnie zaadsorbowanych zanieczyszczeń. Taka powierzchnia może być przygotowana i utrzymana w odpowiednich warunkach próżniowych. Skonstruowany układ ultrawysokiej próżni umożliwia przygotowanie czystego adsorbenta w postaci cienkiej warstwy metalu, którą naparowywano bezpośrednio w kalorymetrze.

3.1. Układ wytwarzania ultrawysokiej próżni

Dążąc do skrócenia cyklu pomiarowego i ułatwienia pracy układ próżniowy istniejący poprzednio w Zakładzie Kalorymetrii ICHF PAN (Randzio i Zielenkiewicz 1976) przebudowaliśmy całkowicie uwzględniając nowsze doświadczenia w zakresie techniki próżniowej



Rys.7.Schemat aparatury kalorymetru adsorpcyjnego:
ORP-pompa rotacyjna, VC-zbiornik próżni wstępnej, mdp-mała pompa dyfuzyjna, MDP-pompa dyfuzyjna, CT-wymrażarka, MM-manometr McLeoda, PR-manometr Piraniego, GW-sonda jonizacyjna (10^{-3}-10^{-8}Tr), GU-sonda jonizacyjna (10^{-3}-10^{-11}Tr), GBV-bezsmarowy zawór kulowy, ϕ -kran szklany, K-kapilara, OP-zabezpieczenie nadciśnieniowe, Z-wykalibrowany zbiornik gazu, PdT-filtr palladowy, H_2-zbiornik wodoru.

dostępne w ICHF PAN. W układzie UHV wyróżnia się trzy niezależne linie próżniowe i) linię główną, ii) linię płaszcza kalorymetru, iii) linię dozującą. Na początku każdej z nich znajduje się olejowa pompa rotacyjna ORP pozwalająca otrzymywać próżnię wstępną rzędu 10^{-3} Tr (1Tr=133.3 Pa). Dalej następują dwie rtęciowe pompy dyfuzyjne połączone szeregowo. Pierwsza z nich mdp o wydajności 40 l/s wytwarza próżnię wstępną umożliwiając efektywną pracę drugiej pompie MDP o wydajności 100 l/s. Za pompami znajdują się wymrażarki CT chłodzone ciekłym azotem oraz bezsmarowe zawory kulowe GBV, których funkcją jest odseparowanie naczynia kalorymetrycznego od pomp próżniowych.

Zadaniem linii głównej jest wytworzenie w naczyniu kalorymetrycznym ultrawysokiej próżni (UHV). Warunki UHV otrzymuje się po kilku cyklach wygrzewania i chłodzenia części aparatury objętej linią przerywaną przy jednoczesnym pompowaniu układu. Pomiar UHV umożliwia głowica jonizacyjna GU Bayarda - Alperta z cienkim kolektorem Groszkowskiego z modulacją typu GU-11 (produkcji ZOPAP) o zakresie pomiarowym 10^{-11}-10^{-3} Tr (1 Tr=133.3 Pa). Próżnię wysoką mierzono głowicą Bayarda - Alperta o zakresie pomiarowym 10^{-8}-10^{-3} Tr.

Linia dozowania jest dostosowana do wpuszczania kolejnych wykalibrowanych porcji gazu do kalorymetru. Czysty spektroskopowo wodór oczyszczany dodatkowo dzięki dyfuzji przez gorącą palladową membranę PdT, zbierany jest w zbiorniku Z znajdującym się między szklanymi kranami 2 i 3 o wykalibrowanej na wodę objętości V_{23}=545.37 cm^3 (0.03 cm^3 - odchylenie standardowe średniej). Do pomiaru ciśnienia zebranego wodoru stosowano próżniomierz McLeoda MM. Porcję wodoru przeznaczoną do adsorpcji w kalorymetrze otrzymuje się każdorazowo rozprężając wodór z objętości V_{23} do wykalibrowanej za pomocą rtęci objętości V_{12}=3.200 cm^3 znajdującej się między szklanymi kranami 1 i 2 (0.002 cm^3 - odchylenie standardowe średniej). Linia główna mogła być odseparowana od linii dozowania za pomocą zaworu kulowego GBV (zawór

Dekkera). Zaworów tego samego typu używano do odseparowania kalorymetru od układu pompującego i sondy jonizacyjnej GU podczas pomiarów adsorpcyjnych. Odseparowanie sondy eliminuje wywoływane przez nią pompowanie i dysocjację wodoru. Objętość, w której zawiera się objętość kalorymetru, między kranem GBV w linii głównej a kranami szklanymi 4 i 2, stanowi objętość reakcyjną V_{pr}, do której wpuszczano wodór podczas pomiarów adsorpcyjnych. Wywzorcowano ją metodą rozprężania wodoru w warunkach, kiedy wymrażarki CT nie były zanurzone w ciekłym azocie oraz warunkach eksperymentalnych, kiedy wymrażarki CT były wypełnione ciekłym azotem. Objętość przestrzeni reakcyjnej V_{pr} = 5850 cm^3 (błąd względny - 4%). Stosunek ciśnień mierzonych próżniomierzem McLeoda w warunkach pierwszych i drugich wynosił c=1.15 (odchylenie standardowe średniej - 0.02).

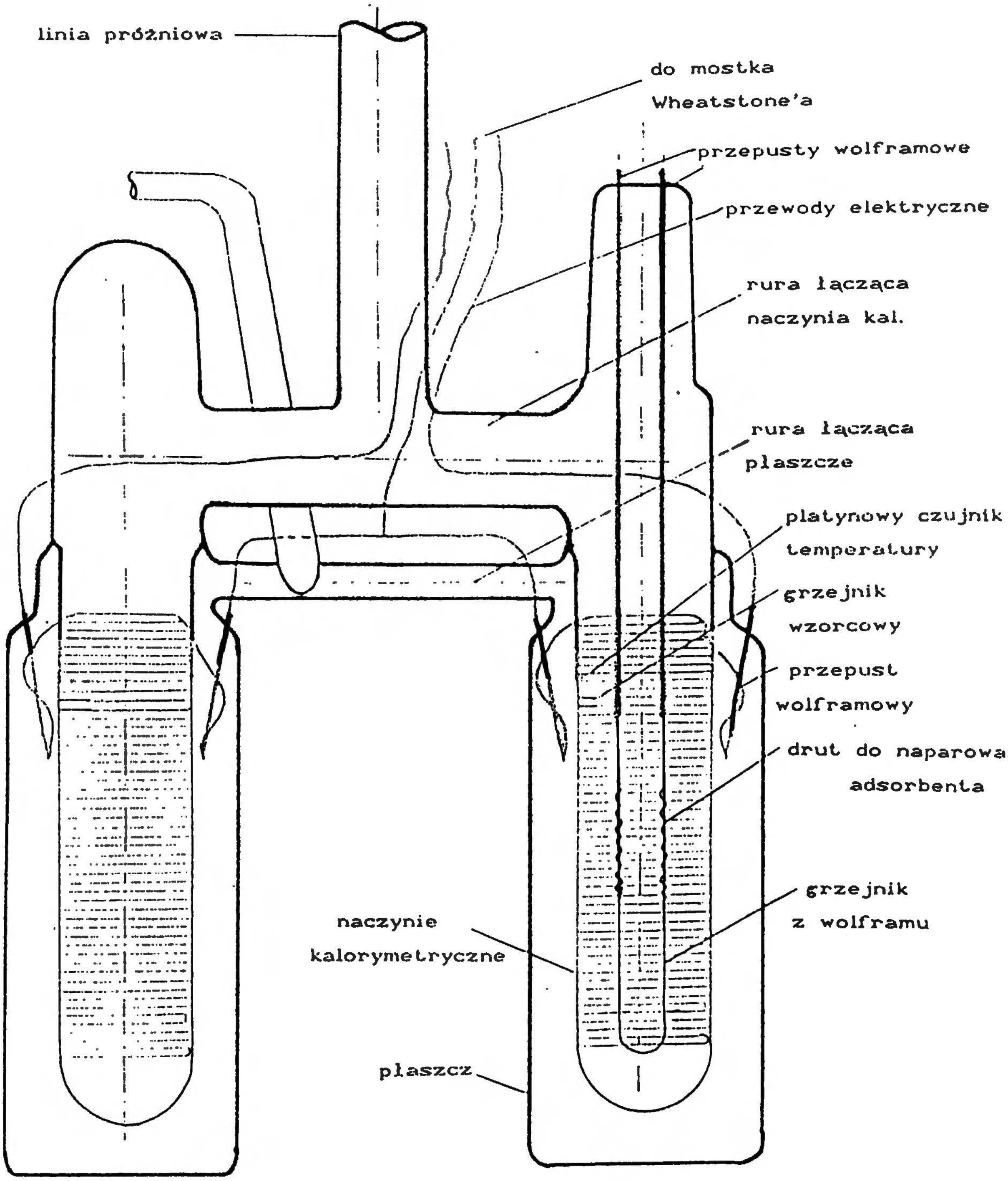
Zadaniem linii płaszcza jest niedopuszczenie do zniszczenia cienkiego cylindra kalorymetru pod wpływem różnicy ciśnień oraz stworzenie możliwości zmiany przewodzenia ciepła między cylindrem kalorymetru a termostatem poprzez odpompowanie do wysokiej próżni (zmniejszenie wymiany cieplnej) lub wpuszczenie wodoru do płaszcza (zwiększenie wymiany cieplnej). Sondy oporowe RP służą do kontroli ciśnienia w pierwszym etapie otrzymywania próżni.

3.2. Kalorymetr właściwy z układem naboru i przetwarzania danych

3.2.1. Kalorymetr właściwy

W pomiarach ciepła adsorpcji zastosowano dwa naczynia kalorymetryczne typu Beecka połączone różnicowo (Randzio i Zielenkiewicz 1976) oraz wykonany w ramach niniejszej pracy kalorymetr pojedynczy, w którym wprowadziliśmy małą modyfikację, polegającą na połączeniu denka cylindra z denkiem płaszcza rurką szklaną o takim przekroju, żeby zapewnić lepszą jednorodność temperatury cylindra, natomiast

wypełnienie wodorem objętości między cylindrem a płaszczem w czasie pomiarów zapewniało około trzykrotne skrócenie czasu stygnięcia kalorymetru, tym samym zmniejszało wpływ ewentualnej niestabilności sygnału na wynik pomiaru. Kalorymetr typu Beecka wykonany jest całkowicie ze szkła pyrex. Składa się (rys.8) z dwóch wewnętrznech cylindrów o średnicy 38 mm, długości 100 mm i grubości ścianek 0.1 mm, umieszczonych w płaszczach o średnicy 60 mm. Grubość ścianek 0.1 mm otrzymano trawiąc grubą rurę z pyrexu w roztworze kwasu $HF-HNO_3$. Podczas trawienia równomierny opływ ścianek cylindra przez roztwór, wywołany odpowiednim mieszadłem i usytuowaniem cylindra, miał zapewnić jednorodność grubości jego ścianki. W celu sprawdzenia jednorodności grubości ścianek wytrawionych cylindrów jeden z nich rozbito na małe kawałki i posługując się śrubą mikrometryczną wyznaczono ich grubość. Okazało się, że z dokładnością do ∓ 5% grubość ścianki cylindra była jednorodna na całej jego powierzchni. Na zewnętrznej powierzchni każdego z tych cylindrów nawinięte są bifilarnie dwa bardzo cienkie druty platynowe o średnicy 0.05 mm w odstępie 2 mm. Jedno uzwojenie służy za czujnik temperatury (75 Ω w 25°C) drugie za grzejnik kalibracyjny (65.5 Ω w 25°C). Długość czujnika temperatury przewyższa długość grzejnika o dwa uzwojenia na obu końcach w celu uniknięcia zależności pojemności cieplnej kalorymetru od ilości wydzielonego w grzejniku ciepła Joule'a. Przymocowano je do szkła za pomocą małych kropelek kleju ceramicznego a całą zewnętrzną powierzchnię cylindra pociągnięto cienką warstwą benzynowego roztworu kleju silikonowego. Kalorymetr łączono z układem próżniowym za pomocą lutowania. Przestrzeń wewnątrz cylindra kalorymetru, gdzie naparowuje się film, była połączona rurą o średnicy 25 mm z główną linią próżniową oraz linią dozowania, natomiast przestrzeń zewnętrzna - przestrzeń płaszcza - rurką o średnicy 10 mm z linią próżniową płaszcza kalorymetru.



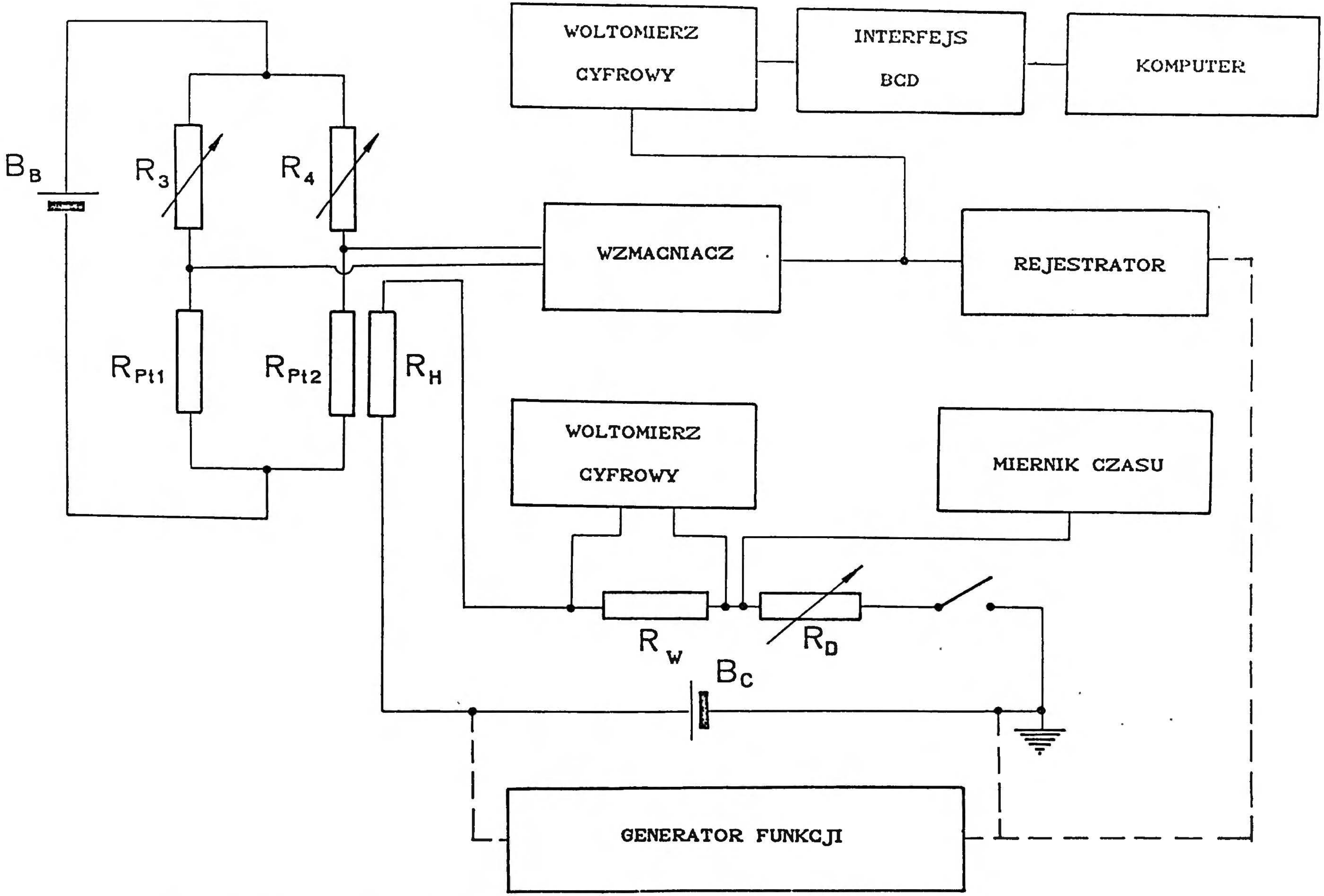
Rys.8.Schemat naczynia kalorymetrycznego

Pojemność cieplna kalorymetru wynosiła około 1 cal/stop. Wielkość parametrów pomiarowych dla takiego kalorymetru wynika z następującego rozumowania. Przy założeniu, że powierzchnia filmu wynosi 600 cm^2, ciepło adsorpcji 10 kJ/mol a ilość zaadsorbowanego gazu odpowiada $\frac{1}{10}$ monowarstwy, czyli ca $6x10^{16}$molekuł - 100 nanomoli, wartość wydzielonego ciepła wynosiłaby 10^{-3} Joula. Przy pojemności cieplnej cylindra równej 5 J/K odpowiadałoby to zmianie jego temperatury o $2 \cdot 10^{-4}$ K i względnej zmianie oporności czujnika $\Delta R/R = 8x10^{-7}$ (temperaturowy współczynnik oporności platyny - $4x10^{-3}$/K). Zakładając 1% dokładność pomiaru rozdzielczość układu pomiarowego powinna wynosić $8x10^{-9}$.

3.2.2. Nabór danych

Blokowy schemat układu do naboru danych przedstawia rysunek 9. Składa się z dwóch obwodów: pomiarowego i kalibracyjnego. Linia pomiarowa zawiera mostek Wheatstone'a prądu stałego, wzmacniacz, rejestrator i/lub woltomierz cyfrowy połączony z komputerem interfejsem BCD. Mostek Wheatstone'a zasilany z baterii B_B tworzą dwa druty platynowe, R_{Pt1}(czujnik temperatury) i R_{Pt2} , zamocowane na cylindrze kalorymetru, oraz dwa oporniki dekadowe, R_3 i R_4, umieszczone na zewnątrz termostatu w metalowej, elektrostatycznie odizolowanej i dobrze uziemionej skrzynce. Sygnał z mostka wzmacniany jest za pomocą nanowoltomierza Keithley 147. Linia kalibracyjna, umożliwiająca wyznaczenie statycznego współczynnika wzmocnienia, składa się z baterii B_C , opornika wzorcowego R_W , opornika dekadowego R_D, drutu platynowego jako grzejnika kalibracyjnego R_H, nawiniętego między zwojami czujnika temperatury R_{Pt2} oraz woltomierza cyfrowego i miernika czasu impulsu prądowego, pozwalających wyznaczyć wartość ciepła Joula wydzielonego w grzejniku kalibracyjnym R_H.

W celu otrzymania obwodu elektrycznego pozwalającego wyznaczyć własności dynamiczne kalorymetru w postaci charakterystyki częstotliwo-



Rys.9.Schemat elektronicznego układu pomiarowego i wzorcującego

ściowej w linii kalibracyjnej wymienia się baterię B_C na generator niskich częstości (model F51A, Interstate Elektronics Corporation).

3.2.3. Przetwarzanie danych

Posługując się modelem dwóch ciał (Zielenkiewicz i Margas 1973) związek między sygnałem wejściowym i wyjściowym kalorymetru można opisać równaniem drugiego rzędu (Randzio 1978):

$$\tau_1\tau_2\frac{d^2l(t)}{dt^2} + (\tau_1+\tau_2)\frac{dl(t)}{dt} + l(t) = k_cP(t), \tag{51}$$

gdzie P(t) jest funkcją wejściową, którą może być moc cieplna związana z procesem adsorpcji lub moc dostarczana do grzejnika kalibracyjnego w funkcji czasu, l(t) jest funkcją wyjściową, którą może być wychylenie rejestratora z początkowego stanu ustalonego, k_c jest statycznym współczynnikiem wzmocnienia kalorymetru wziętym razem z elektrycznym układem pomiarowym, τ_1 i τ_2 są stałymi czasowymi kalorymetru. Scałkowanie równania daje ciepło wydzielone w kalorymetrze w funkcji czasu:

$$Q(t)=\int_{t_o}^{t}P(t)=\frac{1}{k_c}\left\{\tau_1\tau_2\left[\frac{dl(t)}{dt}-\frac{dl(t_o)}{dt}\right]+(\tau_1+\tau_2)\left[l(t)-l(t_o)\right]+\int_{t_o}^{t}l(t)dt\right\}. \tag{52}$$

W sytuacji, kiedy efekt cieplny jest skończony w czasie a wychylenie kalorymetrycznego sygnału wyjściowego l(t) powraca do jego wartości początkowej $l(t_o)$, całkowite wydzielone ciepło Q jest proporcjonalne do pola powierzchni pod termogramem l(t):

$$Q = \frac{1}{k_c}\int l(t)dt. \tag{53}$$

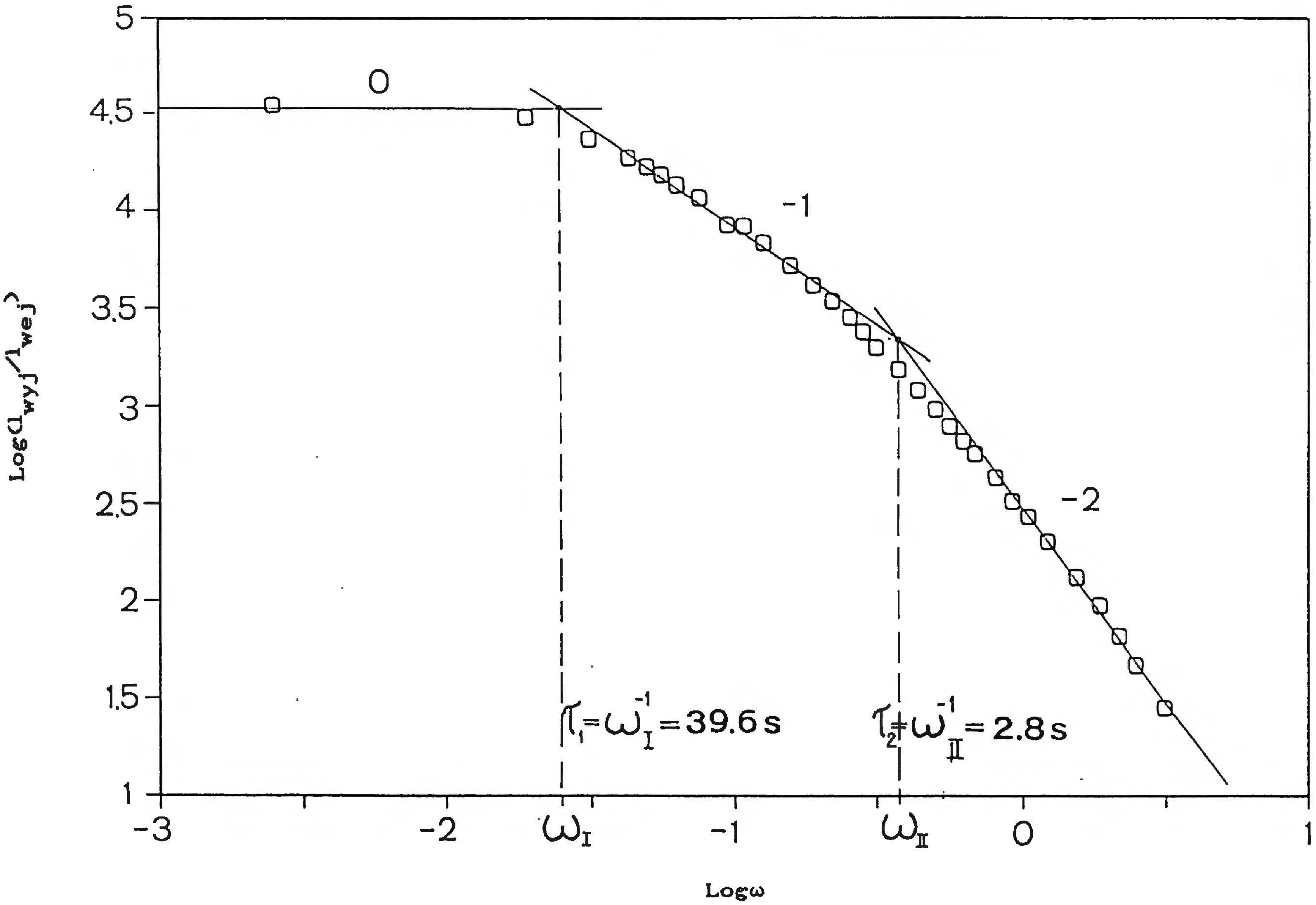
Spośród wielu technik stosowanych do wyznaczania dynamicznych i statycznych własności kalorymetru wybraliśmy analizę częstotliwościową (Randzio i Suurkuusk 1980). Używa się w niej periodycznego źródła mocy elektrycznej zasilającego grzejnik kalibracyjny (sygnał wejściowy) i rejestruje się sygnał wyjściowy kalorymetru dla różnych częstotliwości

owego źródła. Sporządzony w skali logarytmicznej wykres między ilorazem amplitud sygnału wyjściowego i wejściowego w stanie ustalonym a częstością kątową (Bode diagram) pozwala otrzymać współczynniki równania (51) oraz sprawdzić jego rząd. Wykonanie takiego wykresu było istotne, ponieważ w stosunku do poprzedniej konstrukcji kalorymetru (Randzio i Zielenkiewicz 1976) jego cylinder został pociągnięty warstwą kleju silikonowego, co mogło wpłynąć na warunki wymiany ciepła i w ten sposób zmienić postać równania różniczkowego, opisującego własności kalorymetru.

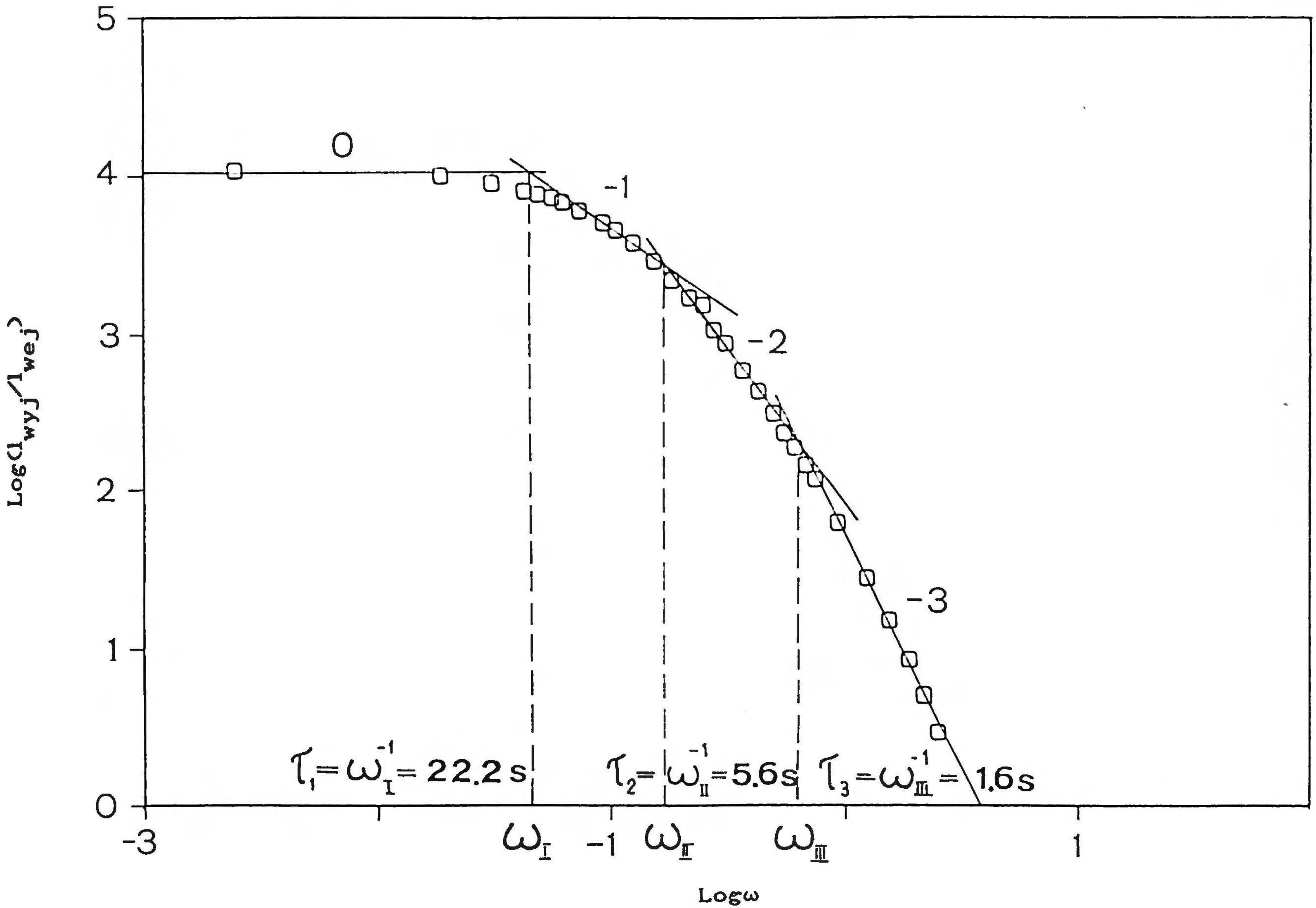
Rysunek 10 przedstawia charakterystykę częstotliwościową kalorymetru. W sposób wyraźny widoczne są rozróżnialne asymptoty o nachyleniu 0, -1, -2, co świadczy, że kalorymetr jest układem dynamicznym drugiego rzędu. Wartości stałych czasowych określone z punktów przecięcia asymptot wynoszą: τ_1=39.6 s, τ_2=2.8 s. Przecięcie asymptoty poziomej z osią pionową daje statyczny współczynnik wzmocnienia k_c. Takie wartości współczynników zostały przyjęte do dalszego przetwarzania danych.

W celu skrócenia czasu pomiaru i zminimalizowania wpływu niestabilności linii bazy na wyniki pomiaru płaszcz kalorymetru można wypełnić wodorem o ciśnieniu do kilkunastu torów. W takim przypadku stałe kalibracyjne dynamiczne i statyczna muszą być ponownie określone. Często wysokoczęstotliwościowe szumy pojawiają się na wyjściu kalorymetru. Wtedy, na ogół, tłumi się je za pomocą filtru RC. Należy wtedy pamiętać, że taki filtr zmienia także dynamiczną charakterystykę układu pomiarowego. Przykład takich zmian można zobaczyć porównując rys. 10 i 11. Rysunek 11 dotyczy kalorymetru wypełninego wodorem z filtrem RC na wyjściu.

Oryginalne termogramy l(t), zapisywane na rejestratorze czy w komputerze są czasami zaburzane zmianami stanu ustalonego układu pomiarowego. Zjawisko to nazywane jest płynięciem linii bazy (dryft).



Rys.10.Charakterystyka częstotliwościowa kalorymetru z próżnią w płaszczu oraz bez filtru RC na wyjściu.

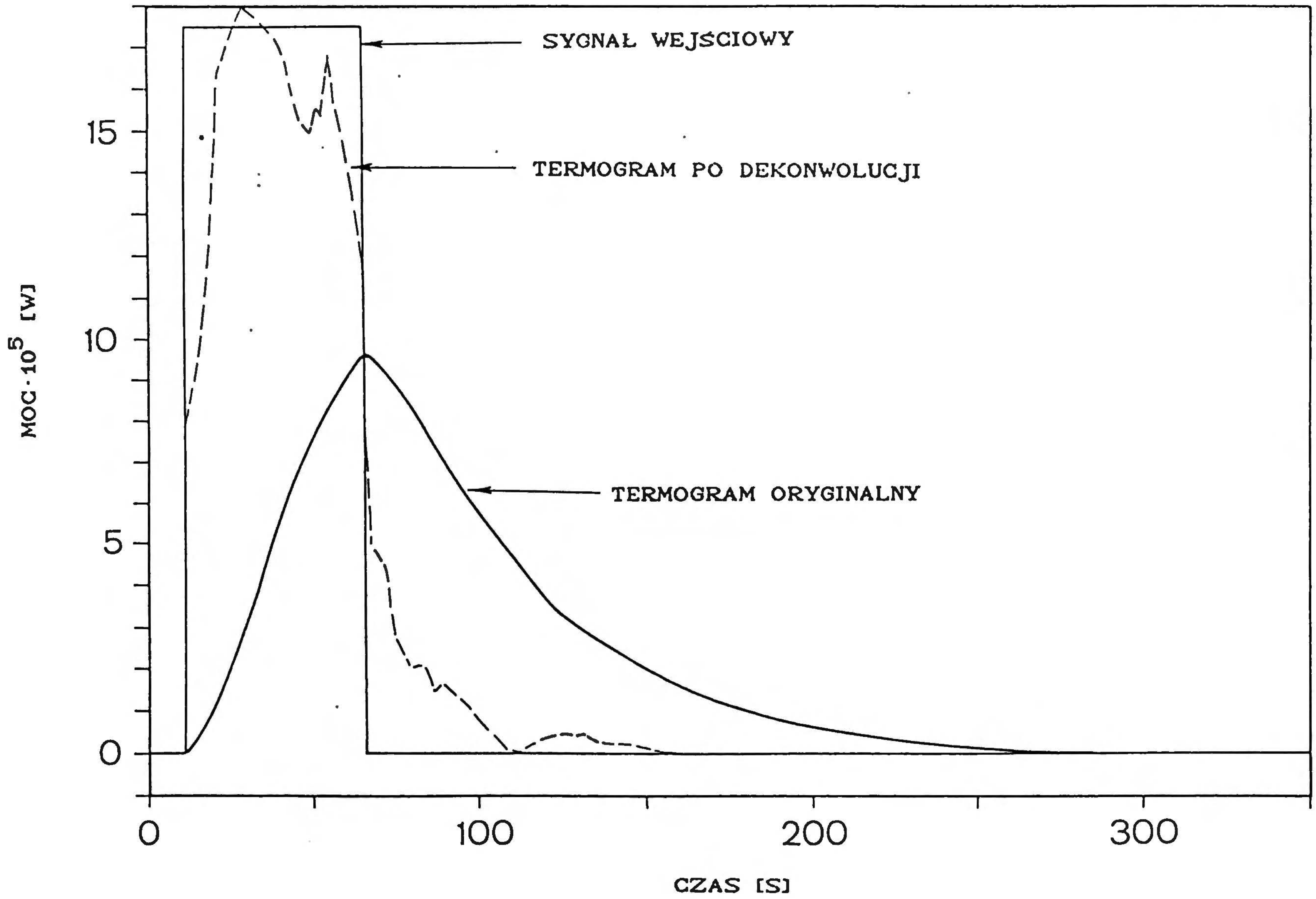


Rys.11. Charakterystyka częstotliwościowa kalorymetru z wodorem w płaszczu oraz z filtrem RC na wyjściu.

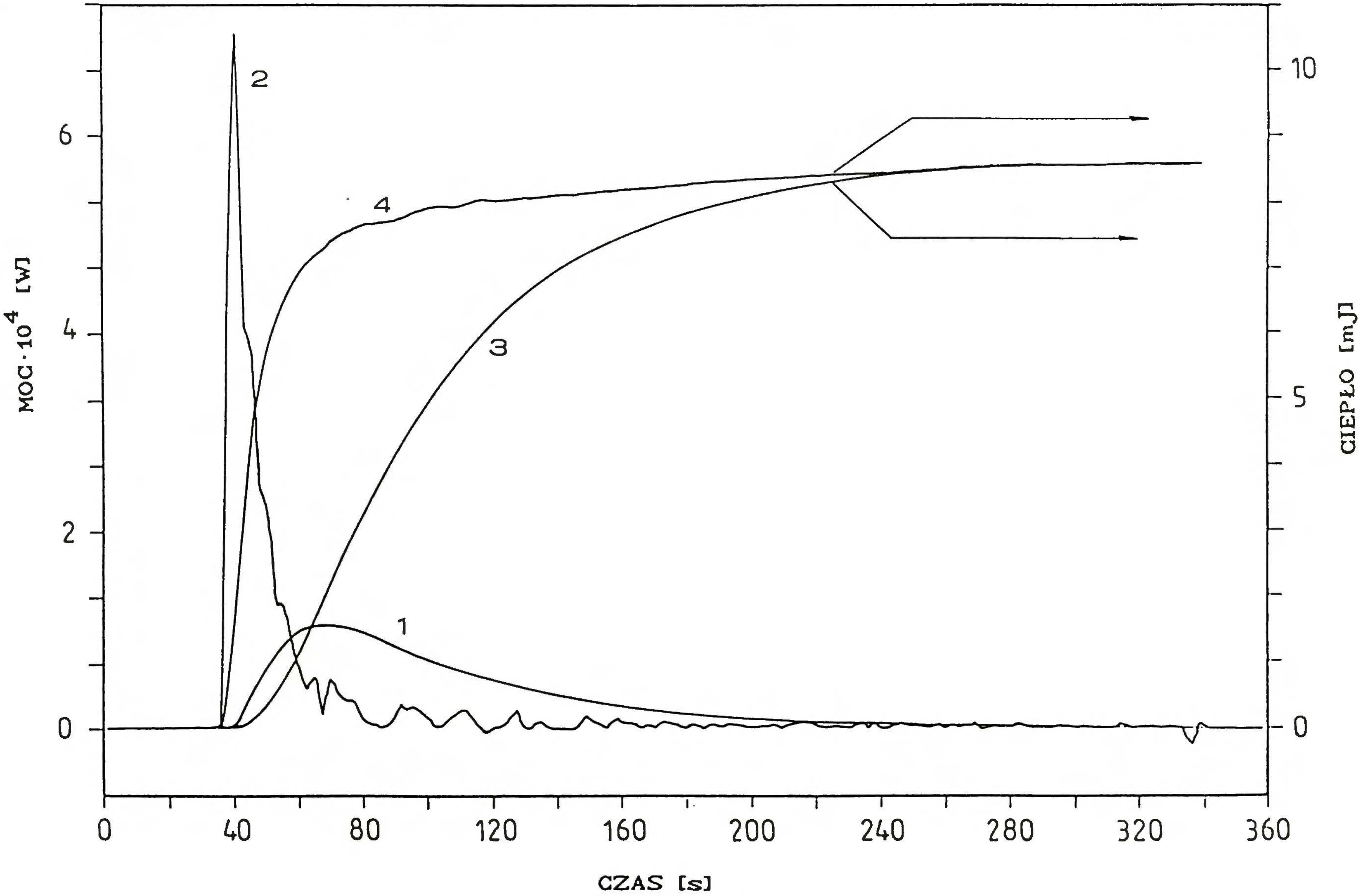
W eksperymentach adsorpcyjnych na naparowanych filmach metali, które są wykonywane w warunkach wysokiej i ultrawysokiej próżni nie ma bezpośredniej fizycznej przyczyny dla takich zmian (Černy i Ponec 1968). Takie zmiany są prawdopodobnie spowodowane starzeniem elementów układu pomiarowego lub wolnymi zmianami w zewnętrznych warunkach termicznych. Z tego powodu i dla prostoty zaburzone termogramy były korygowane przy założeniu liniowości dryftu. Nachylenie linii bazy otrzymywano dzieląc różnicę między punktem początkowym i końcowym oryginalnego termogramu przez odpowiedni interwał czasu. W przypadku kiedy punkt końcowy był trudny do ustalenia, określano go biorąc czas równy $4\tau_1$ lub $5\tau_1$ od punktu początkowego; zakładano przy tym, że kinetyka procesu adsorpcji jest znacznie szybsza niż kinetyka stygnięcia kalorymetru. Tak więc skorygowany termogram reprezentował różnicę między rzeczywistym wychyleniem sygnału kalorymetrycznego a linią bazy. Korekcja była wykonywana za pomocą programu komputerowego, który umożliwiał jednoczesną obserwację termogramu oryginalnego i skorygowanego oraz obliczenie ciepła. Dla oryginalnych termogramów rejestrowanych tylko na rejestratorze napisano program do ich cyfrowania i wprowadzania do komputera wykorzystując ploter X-Y i szeregowy interfejs. Czasami zdarzało się, że termogram trudno było scałkować (kilkanaście takowych wśród kilkuset termogramów), ponieważ był zbyt silnie zaburzony. Wtedy wartość ciepła szacowano porównując wysokości maksimów takiego termogramu i termogramu niezaburzonego. Taki sposób oszacowania wartości wydzielonego ciepła opiera się na założeniu, że proces cieplny jest na tyle szybki, że wymianę ciepła z termostatem można zaniedbać do chwili, kiedy amplituda termogramu l(t) osiąga swe maksimum. Wówczas maksymaly przyrost temperatury kalorymetru a więc i wysokość maksimum termogramu jest proporcjonalna do wartości wydzielonego ciepła.

Program komputerowy wykonujący dekonwolucję termogramu do postaci

mocy cieplnej i ciepła w funkcji czasu, był podobny do programu w języku Algol pracy Randzia (1978) z wyjątkiem tego, że został napisany w języku Microsoft Fortran na komputer PC. Opiera się on na następujących zasadach. W celu policzenia pierwszej i drugiej pochodnej w każdym punkcie termogramu zastosowano następującą procedurę aproksymacyjną. Dla każdego punktu $l(t_i)$ brane są cztery dodatkowe sąsiednie punkty (dwa po obu stronach) i dla tych pięciu punktów znajduje się wielomian drugiego rzędu metodą najmniejszych kwadratów. Układ trzech równań na współczynniki tego wielomianu jest rozwiązywany metodą eliminacji Gaussa wybierając największy element. Przykłady wykorzystania omówionego programu pokazane są graficznie na rys. 12 i 13. Rysunek 12 przedstawia rezultaty modelowego eksperymentu, w którym użyto jako sygnału wejściowego prostokątnego impulsu ciepła wydzielonego w grzejniku wzorcowym. Sygnały wyjściowe: oryginalny termogram oraz wynik dekonwolucji tego termogramu uwidocznione są na rysunku. Widać znaczną różnicę w przebiegu czasowym termogramu oryginalnego i termogramu zdekonwulowanego. Ten drugi nie odtwarza dokładnie prostokątnego sygnału wejściowego lecz jest dobrze wiadomo, że najtrudniej jest zrekonstruować właśnie impulsy prostokątne. Rysunek 13 przedstawia przykład wyniku identycznej procedury dekonwolucji termogramu lecz tym razem termogramem oryginalnym jest odpowiedź kalorymetru na adsorpcję 103 nanomoli wodoru na filmie żelaza naparowanym w naczyniu kalorymetrycznym. Na rysunku uwidocznione są jednocześnie: termogram oryginalny rejestrowany na wyjściu kalorymetru i jego całka oraz termogram zdekonwulowany i jego całka w funkcji czasu. Obie całki są w nieskończoności równe sobie; tak być powinno w przypadku prawidłowo przeprowadzonej dekonwolucji. Można ocenić także stałą szybkości procesu k_a stosując postępowanie analizowane dokładniej w pracy Randzia i Boerio-Goates (1987). Zakładając, że etapem decydującym o szybkości procesu jest proces pierwszego rzędu jego



Rys.12.Wynik dekonwolucji odpowiedzi kalorymetru na efekt Joule´a.



Rys.13.Wynik dekonwolucji termogramu adsorpcyjnego: 1-termogram oryginalny, 2-termogram po dekonwolucji, 3-całka z termogramu oryginalnego, 4-całka z termogramu zdekonwulowanego.

stałą szybkości k_a możemy wyznaczyć z następującego wzoru:

(54) $$k_a = \frac{q_a(t_i)}{Q_a(t_e)-Q_a(t_i)},$$

gdzie $Q_a(t_e)$ jest ciepłem wydzielonym od początku do końca adsorpcji danej porcji adsorbatu, $Q_a(t_i)$ ciepłem wydzielonym do chwili t_i, zaś $q_a(t_i)$ mocą w chwili t_i. Wyznaczona w ten sposób stała czasowa wynosi 0.1 s^{-1}. Najprawdopodobniej dyfuzja wodoru na drodze od wywzorcowanej objętości, z której gaz rozprężano, do kalorymetru jest etapem decydującym o takiej wartości stałej szybkości.

Kalibrację kalorymetru przeprowadzano w warunkach ustalonego ciśnienia wodoru w kalorymetrze, tymczasem, jak to będzie widoczne w rozdziale poświęconym wynikom, zmieniało się ono w zakresie od UHV do 10^{-2} Tr. W celu sprawdzenia czy współczynnik kalibracji k_c zależy od ciśnienia wyznaczono go dla dwóch skrajnych ciśnień. Wyniki przedstawia tabela I. Stałe kalibracji są zgodne dla obu skrajnych ciśnień. Ponadto wykonano kilka przykładowych termogramów wzorcowych wydzielając w grzejniku kalibracyjnym energię kilkakrotnie większą niż zwykle. Wyniki pomiarów współczynnika kalibracji k_c dla różnych warunków są zgodne.

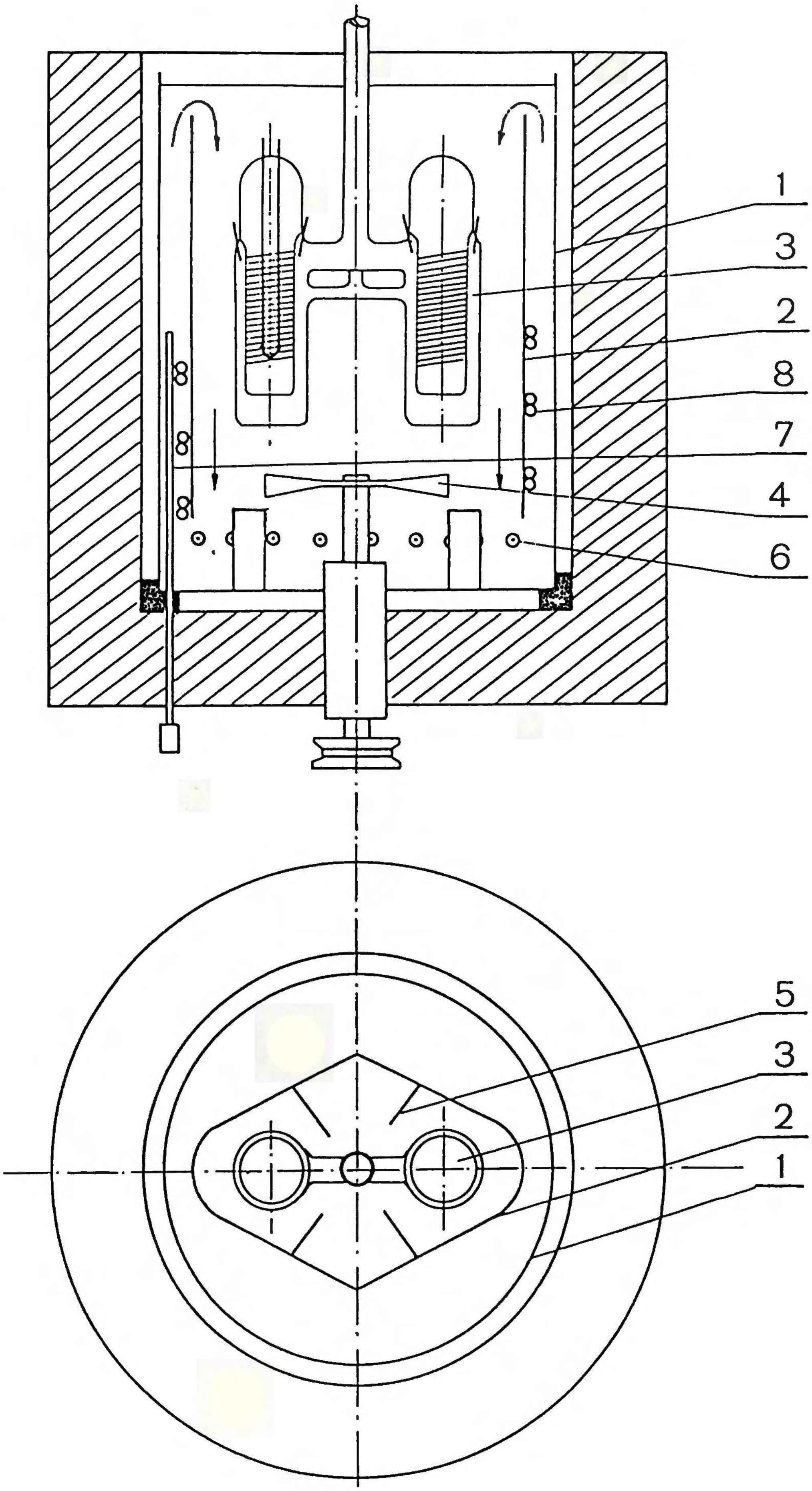
3.3. Termostat

Termostat (rys.14) w obecnej wersji (Zommer i wsp. 1990) jest wynikiem przebudowy termostatu metalowo-powietrznego (Randzio i Zielenkiewicz 1976). Uczyniono to głównie po to, żeby zmniejszyć ewentualny gradient temperatury wokół naczynia kalorymetrycznego, poprawić wymianę ciepła między termostatem a zewnętrznymi ściankami kalorymetru oraz bardzo znacznie ułatwić i uczynić bezpieczniejszym operowanie termostatem podczas wsuwania do niego kalorymetru. Zbiornik (1), wypełniony olejem silikonowym, zastępujący blok aluminiowy z po-

TABELA I

Tabela przedstawia stałe kalibracji k_c jako jako przykład wzorcowania kalorymetru adsorpcyjnego dla dwóch różnych skrajnych ciśnień p oraz dla różnych energii imulsu wzorcującego Q. t oznacza czas impulsu wzorcującego, zaś nt-numer termogramu zapisanego w komputerze. Wartości średnie $\bar{k}_c$ i odchylenia standardowe średniej $\hat{s}_{\bar{k}c}$ są równe odpowiednio dla warunków UHV 1.64 μW/mm i 0.05 μW/mm (nt=1326-1334), dla p=1.1x10^{-2}Tr 1.67 μW/mm i 0.09 μW/mm, dla dużych energii Q 1.63 μW/mm i 0.08 μW/mm (nt=1341-1344).

nt	Q	t	k_c	p
	[mJ]	[ms]	[μW/mm]	
1326	8.94	5140	1.660	UHV
1327	6.91	3973	1.547	"
1328	6.23	3582	1.704	"
1329	4.95	2843	1.577	"
1330	5.84	3355	1.489	"
1331	4.25	2442	1.710	"
1332	3.37	1935	1.697	"
1333	3.00	1726	1.615	"
1334	2.75	1583	1.794	"
1335	7.12	4096	1.754	1.1x10^{-2}Tr
1336	8.97	5156	1.548	"
1337	4.34	2495	1.436	"
1338	7.90	4541	1.751	"
1339	6.59	3791	1.754	"
1340	8.76	5036	1.777	"
1341	42.97	24207	1.549	UHV
1342	61.27	35227	1.644	"
1343	28.87	16597	1.562	"
1344	18.94	10891	1.777	"



Rys.14.Schemat budowy termostatu: 1-zbiornik wypełniony olejem, 2-metalowa ścianka, 3-kalorymetr, 4-mieszadło, 5-przegrody, 6-grzejnik, 7-platynowy czujnik, 8-chłodnica.

przedniej wersji, podzielony jest metalową ścianką (2) na dwie części: wewnętrzną i zewnętrzną. Kalorymetr (3) jest zanurzony w oleju w części wewnętrznej zbiornika, gdy termostat jest podniesiony. Mieszadło (4), zamontowane na dnie części wewnętrznej zbiornika, napędzane jest zewnętrznym silnikiem elektrycznym. Przekrój wewnętrznej i zewnętrznej części jest zaprojektowany w sposób zapewniający równomierny i liniowy przepływ strug oleju przez obie części zbiornika podczas pracy mieszadła. Przegrody (5), zamocowane do ścianki (2), zapewniają bardziej regularny przepływ oleju w kierunku pionowym. Grzejnik (6) umieszczony w kapilarze ze stali nierdzewnej i platynowy czujnik temperatury (Rosemount) (7), znajdujący się także w rurce ze stali nierdzewnej, oraz chłodnica, wykonana z miedzianej rurki, są zanurzone w oleju silikonowym w pobliżu dna zbiornika. Grzejnik i czujnik są podłączone do elektronicznego regulatora temperatury, który posiadał rozdzielczość i stabilność lepszą niż 0.02 mK (Lewandowski i Randzio 1977). Właściwe dopasowanie dynamicznych parametrów regulatora pozwalało otrzymać precyzję i stabilność o długim czasie trwania - ca 0.1 mK aż do 373 K.

3.4. Metoda pomiaru

3.4.1. Wytworzenie UHV w aparaturze

Wytworzenie w aparaturze odpowiednich warunków do naparowania filmu wymagało co najmniej dwóch cykli wygrzewania i odgazowywania aparatury. Od momentu włączenia pomp rotacyjnych do chwili naparowania i rozpoczęcia pomiarów (ca 60 godzin) aparatura wymagała ciągłego dozoru, co wynikało nie tylko z zasad BHP lecz z konieczności wykonania szeregu niezbędnych czynności.

Po przygotowaniu odparowalnika i kalorymetru odpompowywano układ próżniowy pompami rotacyjnymi do ciśnienia 10^{-3} Tr a następnie, po

wypełnieniu ciekłym azotem wymrażarek CT, włączano pompy dyfuzyjne i osiągano próżnię na poziomie 10^{-5} - 10^{-6} Tr. Przy takiej próżni możliwe już było przygotowanie wodoru, w atmosferze którego redukowano tlenki na powierzchni drutu żelaza.

Po nałożeniu pieca na górną część aparatury (patrz rysunek 7) wygrzewano ją przez około 18 godzin w temperaturze 350°C. Po kilku godzinach od chwili rozpoczęcia wygrzewania zdejmowano dewary z ciekłym azotem z pierwszych wymrażarek za obrębem pieca i nakładano na nie specjalnie zaprojektowane piecyki, dzięki którym wygrzewano je przez 6 godzin w temperaturze 200°C. Jednocześnie wygrzewano rury łączące te wymrażarki z układem w obrębie pieca za pomocą taśm grzejnych. Po 6 godzinach zdejmowano piecyki z wymrażarek i po ich ostudzeniu ponownie zanurzano je w ciekłym azocie.

W następnym etapie odgazowywano elektrody sondy próżniowej GU oraz odparowalnik żelaza w czasie około 8 godzin. Głowicę GU odgazowywano za pomocą zasilacza do głowic typu TE wykonanego w ICHF. Stosowano przy tym napięcie anodowe 800 V i prąd emisji 30 mA, zwiększając od czasu do czasu jego wartość do 60 mA w ciągu 5 minut. Odparowalnik wygrzewano prądem za pomocą zasilacza stabilizowanego. Stosowano maksymalną wartość prądu, przy której nie zachodziło jeszcze naparowywanie filmu, ca 4 A.

Etap ponownego wygrzewania układu za pomocą pieca jest podobny do pierwszego z tą różnicą, że tym razem wymrażarki poza obrębem pieca były nieprzerwanie zanurzone w ciekłym azocie.

Ostatni etap wytwarzania UHV przed naparowaniem filmu to ponowne odgazowywanie głowicy GU i odparowalnika w przeciągu 8-12 godzin. Zawory szklane smarowane apiezonem muszą być wielokrotnie przekręcane w celu zresorbowania gazów rozpuszczonych w apiezonie aż do momentu, kiedy dalsze operowanie nimi nie powoduje wzrostu ciśnienia.

3.4.2. Przygotowanie warstwy adsorbenta

Adsorbent w postaci cienkiej warstwy żelaza otrzymywano in situ na wewnętrznej ściance naczynia kalorymetrycznego w warunkach UHV w wyniku kondensacji par żelaza powstających na skutek rozgrzania drutu żelaza do temperatury bliskiej jego temperaturze topnienia. Drut żelaza oraz grzejnik wolframowy, z którego odparowywano żelazo, musiały być w tym celu odpowiednio przygotowane. Wymagało to szeregu następujących czynności. Grzejnik - drut wolframowy o średnicy 0.35 mm formowano w kształcie wąskiej litery U i czyszczono go elektrolitycznie w 10% wodnym roztworze NaOH w celu usunięcia powierzchniowej warstwy tlenków. Na nim, po jego umyciu wodą bieżącą a następnie wodą destylowaną, nawijano ręcznie cienki drut żelaza 0.1 mm firmy Johnson-Mathey (grade I). Odcinano następnie górną część kalorymetru w celu przypunktowania do jego wolframowych elektrod odparowalnika, tzn. grzejnika z nawiniętym już drutem żelaza. Myto odparowalnik w cykloheksanie cz.d.a., acetonie cz.d.a. i następnie w alkoholu metylowym cz.d.a. Po tych czynnościach przytapiano go do kalorymetru, pilnując by był umieszczony centralnie i współosiowo do jego cylindra. Odpompowywano następnie układ i wpuszczano do kalorymetru wodór o ciśnieniu ca 0.5 Tr, w atmosferze którego redukowano odparowalnik w czasie 1 godziny w temperaturze ca 900°C (grzejąc go oporowo) w celu usunięcia węgla i tlenku węgla oraz redukcji tlenków powierzchniowych żelaza i wolframu. Łatwo było zauważyć, że szary drut żelaza stawał się po tym procesie jasnosrebrzysty.

Po dwóch cyklach wygrzewania i odgazowywania odparowalnika, kiedy ciśnienie w układzie próżniowym osiągało średnio wartość około $3\cdot 10^{-10}$Tr, przystępowano do naparowania filmu żelaza w kalorymetrze. Po zanurzeniu kalorymetru w ciekłym azocie odparowywano żelazo zasilając grzejnik wolframowy prądem tak dobranym, żeby nie spowodować sto-

pienia odparowywanego metalu. Jednocześnie mierzono temperaturę podłoża filmu, wykorzystując w tym celu pomiar zmian oporności uzwojenia kalibracyjnego. Mimo zanurzenia kalorymetru w ciekłm azocie i wypełnienia przestrzeni między płaszczem a cylindrem kalorymetru wodorem o ciśnieniu kilkunastu torów, temperatura podłoża filmu (cylindra) przewyższała znacznie temperaturę ciekłego azotu, mianowicie wynosiła ca 220 K. Powodowało to pewien wzrost ciśnienia podczas naparowywania do wartości średnio $6\cdot10^{-10}$ Tr. Po zdjęciu ciekłego azotu z kalorymetru obserwowano krótkotrwały wzrost ciśnienia na ogół niewiele przewyższający 10^{-9} Tr. Następnie w celu osiągnięcia trwałego stanu powierzchni filmu żelaza zanurzano kalorymetr na pół godziny w destylowanej wodzie, którą szybko doprowadzano do wrzenia. W ten sposób temperatura odprężania cienkiej warstwy żelaza wynosiła 373 K. Jej powierzchnia geometryczna wynosiła ca 70 cm^2.

3.4.3. Przygotowanie adsorbatu

Wodór był przygotowywany bezpośrednio przed rozpoczęciem pomiarów, na ogół w czasie naparowywania filmu i następnie jego stabilizacji lub później w czasie termostatowania kalorymetru. Spektralnie czysty wodór firmy VEB Technishe Gase Verke Berlin pobierano między szklane krany 5 i 6 (rys.7) i tę ilość gazu wpuszczano do objętości między kranami 3, 4 i 7 oczyszczając go dodatkowo dzięki dyfuzji przez gorący filtr palladowy PdT. Próżniomierzem McLeoda MM mierzono jego ciśnienie uwzględniając przy tym poprawkę na jego kompresję i zamykano go w zbiorniku Z o wykalibrowanej objętości V_{23}. Mierzono przy tym jego temperaturę termometrem rtęciowym, który znajdował się w bezpośredniej bliskości zbiornika Z. Resztę wodoru dokładnie odpompowywano.

3.4.4. Pomiar ciepła adsorpcji

Po naparowaniu i odprężeniu filmu żelaza zanurzano kalorymetr w

termostacie olejowym, uruchamiano jego mieszadło i dobierano nastawę regulatora temperatury. Czas potrzebny na wytermostatowanie kalorymetru wykorzystywano na wykonanie połączeń elektrycznych (lutowanie) między czujnikiem temperatury kalorymetru a mostkiem Wheatstone'a, między grzejnikiem kalibracyjnym a układem kalibrującym oraz podłączenie układu naboru danych czy ewentualnie przygotowanie adsorbatu. Po wytermostatowaniu kalorymetru i wyzerowaniu mostka odczekiwano trochę czasu aż dryft sygnału wyjściowego stawał się minimalny lub zerowy i wtedy pobierano ze zbiornika Z, o wykalibrowanej objętości, uprzednio przygotowany wodór do wywzorcowanej objętości V_{12}, z której następnie przekręcając kran 1 wpuszczano gaz do kalorymetru (krany GBV w linii głównej oraz szklany kran 4 są wtedy zamknięte odcinając przestrzeń reakcyjną kalorymetru V_{pr} od układu pompującego). W wyniku adsorpcji wodoru rejestrowano termogram adsorpcji. Następne porcje wodoru wpuszczano do przestrzeni reakcyjnej kalorymetru w sposób identyczny jak pierwszą pobierając uprzednio wodór ze zbiornika Z do objętości V_{12}. Po każdym zarejestrowaniu termogramu mierzono próżniomierzem McLeoda ciśnienie w przestrzeni reakcyjnej kalorymetru w celu ustalenia ilości zaadsorbowanego wodoru.

3.4.5. Sposób obliczeń różniczkowego ciepła adsorpcji

Jak już wyjaśniono w 3.2.3 ciepło wydzielone w kalorymetrze Q_i w wyniku procesu adsorpcji czy też przepływu prądu przez uzwojenie kalibracyjne jest proporcjonalne do całki z termogramu (wzór (53)). Obliczano ją za pomocą programu komputerowego. Przeprowadzenie obliczeń wymaga znajomości statycznego współczynnika wzmocnienia k_c. Wyznaczano go impulsową metodą kalibracyjną (patrz paragraf 2.4) jako stosunek energii cieplnej impulsu elektrycznego do pola powierzchni termogramu wzorcowego będącego odpowiedzią na ów impuls:

(55) $$k_c = \left[\left(\frac{U_W}{R_W}\right)^2 R_H \cdot t\right] / S_W ,$$

gdzie R_H jest opornością grzejnika kalibracyjnego, U_W oznacza napięcie na oporniku wzorcowym R_W, t jest czasem impulsu prądowego, zaś S_W jest całką z termogramu wzorcowego. Przyjęto taką metodę wzorcowania, ponieważ termogramy tak otrzymywane były niemal identyczne jak termogramy adsorpcyjne.

Znaczenie termodynamiczne mierzonego ciepła wynika z procedury pomiarowej. Małe kolejne porcje gazu N_i wpuszczane ze wywzorcowanej objętości do kalorymetru zanurzonego w kąpieli o stałej temperaturze (termostacie) reagowały z adsorbentem powodując wydzielenie ciepła Q_i. Każda porcja stanowiła od około 1.5% do średnio 5% maksymalnego pokrycia wodorem filmu żelaza. Proces przebiegał w sposób niezakłócony a gaz doskonały rozprężając się nie wykonywał pracy, zatem w świetle definicji z paragrafu 2.2 można uznać, że iloraz Q_i/N_i jest różniczkowym ciepłem adsorpcji q_d. Liczbę moli zaadsorbowanego wodoru N_i wyznaczano następująco. Pomiar ciśnienia p wodoru zawartego w zbiorniku Z o wykalibrowanej objętości V_{23} oraz jednoczesny pomiar jego temperatury pozwalał wyznaczyć zawartą w nim liczbę moli gazu. Wielkość kolejnych porcji gazu N_i przeznaczonych do adsorpcji i pobieranych ze zbornika Z przez rozprężenie do objętości wywzorcowanej V_{12} wyznaczano z prawa Boyle'a i Mariotta: $pV_{23}=p_1(V_{12}+V_{23})$, gdzie p_1 jest ciśnieniem po pierwszym rozprężeniu gazu. Dalej po prostych przekształceniach otrzymuje się wzór na N_i:

(56) $$N_i = N_1 \left(\frac{V_{23}}{V_{23} + V_{12}}\right)^{i-1} ,$$

gdzie $N_1=p_1V_{12}/RT=(pV_{12}/RT)(V_{23}(V_{23}+V_{12}))$. Wzór ten obowiązuje dopóki ilość gazu pozostająca w fazie gazowej po procesie adsorpcji jest do zaniedbania. Dotyczy to w przybliżeniu 3/4 osiągalnego w niniejszej pracy pokrycia filmu żelaza wodorem, kiedy to ciśnienie równowagowe

$p<10^{-6}$Tr, zaś ciśnienie do którego rozprężałby się wodór nie ulegając adsorpcji wynosiłoby 10^{-4}-10^{-3}Tr. W miarę wzrostu pokrycia rośnie równowagowe ciśnienie gazu i poczynając od $p \geq 10^{-6}$ Tr (dolny zakres pomiarowy Mcleoda - 10^{-6} Tr) zaczyna rosnąć bardzo szybko (patrz przykład izoterm na rys.25). Niezaadsorbowany wodór pozostający w fazie gazowej uwzględniano w obliczeniach. Mianowicie pomiar ciśnienia wodoru po każdym kolejnym i-tym wpuszczeniem wodoru do kalorymetru i po procesie adsorpcji pozwala wyznaczyć zaadsorbowaną liczbę moli $\tilde{N}_i$ z zależności:

(57)
$$\tilde{N}_i = N_i - \frac{\Delta\bar{p}\ V_{pr}}{RT} \cdot c ,$$

gdzie $\Delta\bar{p}$ jest różnicą ciśnień fazy gazowej po i przed adsorpcją i-tej porcji, natomiast c jest poprawką uwzględniającą wpływ zanurzenia wymrażarek w ciekłym azocie na wartość mierzonego ciśnienia.

3.4.6. Analiza błędu metody

Wielkości pośrednie, których błędy względne składają się na wartość błędu względnego pomiaru wielkości złożonej, różniczkowego ciepła adsorpcji q_d, uwidocznione są w sposobie jego wyznaczania:

(58)
$$q_d = \frac{Q_i}{N_i} = \frac{k_c \cdot S_a}{N_i} ,$$

gdzie S_a jest całką z termogramu adsorpcji, N_i=pV/RT (V wyraża się poprzez wywzorcowane objętości V_{12} i V_{23} - wzór (56)), zaś stała kalibracji $k_c = \left[\left(\frac{U_w}{R_w}\right)^2 R_g \cdot t\right] / S_w$ (wzór (55)). Tych wielkości pośrednich jest w sumie dziewięć, lecz liczący się wkład dają dwie z nich.

Błąd systematyczny pomiaru współczynnika kalibracji k_c jest wielokrotnie mniejszy niż jego odchylenie standardowe średniej $\hat{s}_{\bar{k}_c}$, wobec czego do obliczenia jego błędu względnego użyto $\hat{s}_{\bar{k}_c}$. Średnia wartość błędu względnego oznaczenia współczynnika kalibracji k_c ze wszystkich

serii pomiarowych wynosi 1.8% .

Drugą wielkością co do wartości wnoszonego błędu jest ciśnienie. Ustawienie położenia menisku rtęci w ramieniu kompresyjnym manometru McLeoda można było dokonywać tak, że poziom słupa rtęci w ramieniu porównawczym nie doznawał odchyleń większych niż 1/2 działki skali próżniomierza dla zakresu pomiarowego 0.10 - 0.60 Tr. Przyjęto wobec tego, że bezwględny błąd pomiaru ciśnienia w tym zakresie wynosi 1/2 działki - 0.005 Tr. Stanowił on 2% wartości ciśnienia w przypadku pomiarów, gdy ciśnienie wodoru p wynosiło 0.25 Tr, zaś około 1%, gdy p=0.6 Tr.

Termogramy były wystarczająco gęsto ucyfrowane, zatem błąd wyznaczenia pola pod termogramem S_a jest do zaniedbania.

Temperaturę T mierzono termometrem z podziałką 0.1 stopnia. Przyjęto, że bezwzględny błąd pomiaru temperatury gazu $\Delta T_{max}=1/4$ stopnia, stąd błąd względny - 0.1% .

Zauważyliśmy, że mała ilość transparentnego filmu żelaza naparowuje się poza czujnikiem temperatury kalorymetru, co początkowo zaniedbywaliśmy. Głębsza analiza tego faktu zmusza jednak do skorygowania wyników i przyjęcia, że błąd względny tym spowodowany może sięgać 0.5%

Razem obliczone wartości dają błąd względny pomiaru różniczkowego ciepła adsorpcji q_d równy od 3.4% do 4.4% w zależności od zakresu pomiarowego ciśnienia.

Powyższa analiza niepewności pomiarowej może być jednak niezadowalająca. Pewna niestabilność linii bazy nieznanego pochodzenia może być powodem istotnego błędu natury przypadkowej. Jego wartość nie jest znana a rozrzut wyników może być wyraźnie większy niż przewiduje to wartość obliczonego błędu. Wobec czego oszacowano niepewność pomiarową w inny sposób. W literaturze zwykle przedstawia się i porównuje ciepła adsorpcji dla pokrycia początkowego $q_{d0}=q_d(\theta\approx0)$. Dlatego też obliczono odchylenie standardowe średniej $\hat{s}_{\bar{q}}$ różniczkowego ciepła adsorpcji dla

pokrycia początkowego z kilku jego wartości otrzymanych z niezależnych eksperymentów. Obliczone $\hat{s}_{\bar{q}}$ z uwzględnieniem współczynnika Studenta-Fischera dla małej liczebności próby uznano za miarę błędu pomiaru początkowego różniczkowego ciepła adsorpcji q_{d0}. Oto wyniki obliczeń.

Z 4 wartości q_{d0} otrzymanych z 4 eksperymentów w temperaturze 25°C średnia wartość q_{d0} wynosi 97 kJ/mol, zaś $\hat{s}_{\bar{q}}$ = 6 kJ/mol.

Z 4 wartości q_{d0} otrzymanych z 4 eksperymentów w temperaturze 50°C średnia wartość q_{d0} wynosi 100 kJ/mol, zaś $\hat{s}_{\bar{q}}$ = 4 kJ/mol.

Z 2 wartości q_{d0} otrzymanych z 2 eksperymentów w temperaturze 90°C średnia wartość q_{d0} wynosi 97 kJ/mol, zaś $\hat{s}_{\bar{q}}$ = 7 kJ/mol.

Powyższej analizy niepewności pomiarowej nie można uznać za słuszną dla kilku ostatnich punktów pomiarowych zależności różniczkowego ciepła adsorpcji q_d od pokrycia, bowiem wtedy zmiana równowagowego ciśnienia $\Delta\bar{p}$ w fazie gazowej przed i po adsorpcji kolejnej porcji wodoru może być porównywalna z błędem pomiaru ciśnienia. Posługując się wzorem (57) na ilość zaadsorbowaną $\tilde{N}_i$ jej błąd względny $\Delta\tilde{N}_i/\tilde{N}_i$ możemy oszacować metodą różniczki zupełnej następująco:

$$\Delta\tilde{N}_i/\tilde{N}_i = \frac{|\Delta N_i| + \left|\frac{cV_{pr}}{RT}\Delta p\right| + \left|\frac{\Delta\bar{p}V_{pr}}{RT}\Delta c\right| + \left|\frac{\Delta\bar{p}\cdot c}{RT}\Delta V_{pr}\right|}{N_i - \frac{\Delta\bar{p}\cdot c\cdot V_{pr}}{RT}}, \tag{59}$$

gdzie ΔN_i=1 [nmol], Δc=0.07, ΔV_{pr}=250 cm^3, zaś błąd Δp pomiaru różnicy ciśnień $\Delta\bar{p}$ zależy od zakresu pomiarowego próżniomierza McLeoda i przyjęto, że jest równy połowie działki skali w danym zakresie, chociaż może być mniejszy w związku z tym, że mierzono różnicę ciśnień a nie jego wartość bezwzględną. Wartość błędu $\Delta\tilde{N}_i/\tilde{N}_i$ rośnie wraz ze wzrostem różnicy ciśnień $\Delta\bar{p}$ i poczynając od kilku procent może osiągnąć nawet około 100% dla ostatniego punktu pomiarowego, ponieważ zmiana ciśnienia w wyniku adsorpcji staje się porównywalna z dokładnością pomiaru ciśnienia (patrz kształt izoterm, rys.25).

4. WYNIKI POMIARÓW

Pomiary ciepła adsorpcji wodoru na żelazie wykonano w temperaturach 298K, 323K oraz 363K. Wyniki pomiarów w postaci cyfrowej zostały ujęte w tabelach 2-11. W nazwie tabeli w nawiasie liczba przed myślnikiem jest równa temperaturze pomiaru w stopniach Celsjusza, zaś liczba po myślniku oznacza numer eksperymentu w danej temperaturze. Układ każdej tabeli jest następujący. W pierwszej kolumnie podano numer termogramu adsorpcji będącego jednocześnie nazwą zbioru, który zawiera współrzędne termogramu i jest zapisany w komputerze, w drugiej - odpowiadający termogramom numer kolejny wpuszczanej porcji wodoru, w trzeciej - zaadsorbowaną liczbę nanomoli N_i [nmol], w czwartej - wartość ciśnienia równowagowego wodoru w fazie gazowej po adsorpcji p [Tr], w piątej - sumaryczne pokrycie po adsorpcji kolejnej porcji ΣN_i [nmol], w szóstej - stopień pokrycia $\theta=n/n_{max}$, gdzie $n=\Sigma N_i \cdot N_A/S_f$, w którym S_f oznacza pole powierzchni filmu żelaza a N_A jest liczbą Avogadry, w siódmej - wartość ciepła adsorpcji Q_i[mJ] wydzielonego w wyniku adsorpcji i-tej porcji , wreszcie w ósmej - odpowiednie wartości różniczkowego ciepła adsorpcji q_d [kJ/mol]. Pod każdą tabelą podano, pole powierzchni filmu żelaza dla danego eksperymentu S_f, masę filmu m i jego grubość h, następnie średnią wartość współczynnika kalibracji kalorymetru $\bar{k}_c$ i jego odchylenie standardowe średniej $\hat{s}_{\bar{k}_c}$.

Określenie stopnia pokrycia filmu θ wymagało wyznaczenia powierzchni filmu S_f. Wykalibrowano ją za pomocą wodoru. W tym celu wykorzystano wyniki pracy doktorskiej Nowickiej (1984) dotyczącej m. in. kinetyki adsorpcji wodoru na cienkich warstwach żelaza w temperaturach 298, 195 i 78 K. W wymienionej pracy przyjęto, że w temperaturze 78 K i przy ciśnieniu wodoru nad filmem żelaza równym 1.1×10^{-3} Tr uzyskuje się całkowite pokrycie - monowarstwę ($\Sigma N_i=N_{max}$,

czyli θ=1). Takie założenie umotywowane jest brakiem dalszych zmian potencjału powierzchniowego przy zwiększaniu ciśnienia wodoru powyżej 10^{-3} Tr. Autorka przyjęła następnie, że maksymalna gęstość powierzchniowa adatomów wodoru $n_{max}=1.63\cdot10^{15}$at.H/cm^2, co odpowiada średniej gęstości atomów powierzchniowych żelaza (np. Brennan i wsp. 1960, Bozso i wsp. 1977). Wiedząc, że stechiometria adsorpcji wodoru na żelazie jest 1:1 (Bozso i wsp. 1977) oblicza się powierzchnię żelaza: $S_f=2\cdot N_{max}\cdot N_A/n_{max}$, gdzie N_A jest liczbą Avogadry, czynnik 2 jest konsekwencją dysocjacyjnej adsorpcji wodoru. Korzystając z wyniku autorki podającego stopień pokrycia filmu w temperaturze 25°C i pod ciśnieniem 6.2×10^{-4} Tr: θ=0.75, mogliśmy obliczyć powierzchnię naszych filmów żelaza S_f, ponieważ posiadaliśmy wyznaczone sumaryczne pokrycie ΣN_i dla tych samych wartości temperatury i ciśnienia. Założono oczywiście, że stan adsorbenta jest w obu pracach identyczny lub podobny. W pracy Nowickiej nie ma, niestety, pomiarów zależności p od θ dla temperatur wyższych niż 25°C. W związku z czym wyznaczenie pola powierzchni filmów żelaza dla pomiarów w temperaturach wyższych wymagało następnego założenia: powierzchnia filmu jest proporcjonalna do jego masy. Założenie to usprawiedliwia obserwacja, że wyznaczone poprzednio pola powierzchni filmów w pomiarach w 25°C były proporcjonalne do ich masy.

Otrzymane wyniki adsorpcji wodoru na cienkich warstwach żelaza przedstawiono również graficznie na rysunkach 15-24 używając względnej skali pokrycia adsorbenta adsorbatem $\Theta=\theta/\theta_{nas}$ (Zommer i wsp. 1990), omówionej poprzednio (str. 31). Na przedstawionych rysunkach zaznaczono również wartości różniczkowego ciepła adsorpcji otrzymane po odpompowaniu wodoru znad filmów żelaza i ponownej adsorpcji kolejno wpuszczanych porcji wodoru. Współrzędne pokrycia dla ciepła powtórnej adsorpcji mogły być wyznaczone dzięki pomiarowi ciśnienia równowagowego i odczytowi odpowiadającego mu stopnia pokrycia θ z

izotermy p-θ wyznaczonej dla stanu wyjściowego powierzchni filmu. Należało przy tym założyć, że postać izotermy nie zmieniła się w wyniku odpompowań i kolejnych readsorpcji wodoru. Przykłady izoterm p-θ w trzech temperaturach przedstawiono na rys.25. Średnia wartość maksymalnego pokrycia w zakresie stosowanych ciśnień ze wszystkich przeprowadzonych pomiarów wynosi: dla 298K - 0.79, dla 323K - 0.59, dla 363K - 0.58.

TABELA 2 (25-1)

Wyniki pomiarów różniczkowego ciepła adsorpcji wodoru q_d na cienkiej warstwie żelaza w funkcji stopnia pokrycia θ w temperaturze 298K. nt oznacza numer termogramu zapisanego w komputerze, nk jest numerem kolejnym wpuszczanych porcji wodoru do kalorymetru dla stanu wyjściowego powierzchni adsorbenta, co zaznaczono w ostatniej kolumnie literą "a" oraz dla stanu powierzchni po odpompowaniu z nad niego wodoru co zaznaczone jest odpowiednio literą "b" po pierwszym, "c" po drugim, "d" po trzecim odpompowaniu. Dla kolejnych stanów równowagi po procesie adsorpcji w wyniku wpuszczeniu i-tej porcji wodoru N_i oznacza ilość zaadsorbowanego wodoru, ΣN_i-sumaryczną ilość zaadsorbowanego wodoru, p-równowagowe ciśnienie wodoru, θ-stopień pokrycia, Q_i-wydzielone ciepło.

nt	nk	N_i [nmol]	ΣN_i [nmol]	$p\times10^5$ [Tr]	θ	Q_i [mJ]	q_d [kJ/mol]	Uwagi
102	1	107.3	108	p<0.1	.070	9.37	87.3	a
103	2	106.6	215	"	.139	10.59	99.3	"
104	3	106.	321	"	.207	9.66	91.1	"
105	4	105.4	427	"	.275	10.45	99.1	"
106	5	104.8	532	"	.343	9.62	91.8	"
107	6	104.2	636	"	.410	9.10	86.9	"
108	7	103.6	740	"	.477	9.60	92.2	"
109	8	103.	844	"	.545	8.34	81.0	"
110	9	102.4	946	"	.610	8.19	80.0	"
111	10	85	1031	5	.665	6.74	79.3	"
112	11	63	1094	16.2	.706	2.73	43.4	"
113	12	30	1124	36.5	.725	2.14	71.3	"
114	13	43	1167	110	.753	2.12	49.2	"
115	14	75	1242	230	.801	1.03	13.7	"
116	1	105.9	902.5	p<0.1	.582	8.19	77.3	b
117	2	98.3	1000.8	2	.646	6.73	68.5	"

c.d. tabeli 2 (25-1)

nt	nk	N_i [nmol]	ΣN_i [nmol]	$p\times10^5$ [Tr]	θ	Q_i [mJ]	q_d [kJ/mol]	Uwagi
118	3	71.6	1072.4	11.5	.692	4.89	68.3	b
1180	4	41.3	1113.7	29.5	.719	2.01	48.6	"
119	5	45.4	1159.1	105	.748	2.73	60.1	"
122	1	101.6	913.6	p<0.1	.589	8.00	78.7	c
123	2	92.3	1005.9	2.5	.649	6.82	73.9	"
125	3	70.1	1076	11.2	.694	4.32	61.6	"
126	4	37.2	1113.2	29.2	.718	2.64	71.0	"
129	5	42.5	1155.7	102.	.746	2.58	60.7	"

S_f=1140 cm^2

m=6.7 mg, h=1220 Å

$\bar{k}_c$ = 0.69 μW/mm, $\hat{s}_{\bar{k}_c}$ =0.01 μW/mm

TABELA 3 (25-2)

Wyniki pomiarów różniczkowego ciepła adsorpcji wodoru q_d na cienkiej warstwie żelaza w funkcji stopnia pokrycia θ w temperaturze 298K. Oznaczenia symboli jak w tabeli 2 (25-1).

nt	np	N_i	ΣN_i	$p \times 10^5$	θ	Q_i	q_d	Uwagi
		[nmol]	[nmol]	[Tr]		[mJ]	[kJ/mol]	
301	1	56.1	55	p<0.1	0.033	5.95	106.1	a
302	2	55.8	110	"	0.067	5.61	100.6	"
303	3	55.4	165	"	0.100	5.53	99.9	"
304	4	55.1	219	"	0.133	4.73	85.9	"
305	5	54.8	273	"	0.166	5.02	91.6	"
306	6	54.5	326	"	0.198	5.01	92.0	"
307	7	54.2	380	"	0.231	4.57	84.3	"
308	8	53.8	433	"	0.263	4.44	82.5	"
309	9	53.5	485	"	0.295	4.19	78.4	"
310	10	53.2	537	"	0.327	4.20	78.9	"
311	11	52.9	589	"	0.358	4.05	76.6	"
312	12	52.6	641	"	0.390	4.06	77.2	"
313	13	52.3	693	"	0.422	4.34	83.0	"
314	14	52.	744	"	0.453	4.25	81.8	"
315	15	51.7	794	"	0.483	4.05	78.4	"
316	16	51.4	845	"	0.514	3.82	74.4	"
317	17	51.1	895	"	0.544	3.50	68.4	"
318	18	50.8	945	"	0.575	3.53	69.4	"
319	19	50.5	995	"	0.605	3.58	70.8	"
320	20	42.4	1037	2	0.631	2.42	57.1	"
321	21	40.4	1078	4.5	0.656	2.47	61.1	"
322	22	33.1	1111	9.	0.676	2.16	65.3	"
323	23	32.1	1143	13.7	0.695	2.04	63.6	"

c.d. tabeli 3 (25-2)

nt	np	N_i [nmol]	ΣN_i [nmol]	$p\times10^5$ [Tr]	θ	Q_i [mJ]	q_d [kJ/mol]	Uwagi
324	24	21.8	1165	21.3	0.709	0.97	44.4	a
325	25	37.9	1203	65.	0.732	2.15	56.7	"
326	26	47.0	1250	131.	0.760	1.05	22.4	"
331	1	45.2	897	p<0.1	0.546	3.12	69.0	b
332	2	45.0	942	"	0.573	3.55	78.9	"
333	3	44.7	987	"	0.600	3.82	85.4	"
334	4	39.2	1026	1.5	0.624	3.03	77.2	"
335	5	35.5	1062	4.	0.646	1.84	51.7	"
336	6	29.6	1092	6.6	0.664	2.21	74.5	"
337	7	24.9	1117	12.	0.679	1.63	65.6	"
338	8	23.9	1140	17.6	0.693	1.08	45.0	"
339	9	58.2	1199	50.	0.729	2.90	49.9	"
340	10	22.8	1221	115.	0.743	1.04	45.5	"

S_f=1210 cm^2

m=7 mg, h=1270 Å

$\bar{k}_c$=.706 μW/mm , $\hat{s}_{\bar{k}_c}$=0.016 μW/mm

TABELA 4 (25-3)

Wyniki pomiarów różniczkowego ciepła adsorpcji wodoru q_d na cienkiej warstwie żelaza w funkcji stopnia pokrycia θ w temperaturze 298K. Oznaczenia symboli jak w tabeli 2 (25-1). Temperatura naparowania filmu 333K.

nt	np	Ni	SNi	$p \times 10^5$	θ	Q_i	q_d	Uwagi
		[nmol]	[nmol]	[Tr]		[mJ]	[kJ/mol]	
401	1	43.4	43	p<0.1	0.053	4.30	99.0	a
402	2	43.1	87	"	0.108	4.50	104.3	"
403	3	42.9	129	"	0.160	4.11	95.9	"
404	4	42.6	172	"	0.214	3.98	93.3	"
405	5	42.4	214	"	0.266	3.74	88.3	"
406	6	42.1	257	"	0.319	3.87	92.0	"
407	7	41.9	298	"	0.370	3.69	88.1	"
408	8	41.6	340	"	0.422	3.41	81.9	"
409	9	41.4	381	"	0.473	3.55	85.7	"
410	10	41.2	423	"	0.525	3.68	89.2	"
411	11	40.9	464	"	0.576	3.33	81.4	"
412	12	40.7	504	"	0.626	2.86	70.3	"
413	13	40.4	545	"	0.677	2.93	72.4	"
414	14	28.9	575	3.25	0.714	2.16	74.7	"
415	15	29.7	604	6.2	0.750	1.47	49.5	"
416	16	36.4	641	18.5	0.796	2.12	58.1	"
417	17			50.				*
418	18	44.9	674	150.	0.837	0.81	18.1	a

* - nie zmierzono

S_f=590 cm^2

m=3.8 mg (?), h=690 Å

$\bar{k}_c$=1.02 μW/mm, $\hat{s}_{\bar{k}_c}$ =0.02 μW/mm

TABELA 5 (25-4)

Wyniki pomiarów różniczkowego ciepła adsorpcji wodoru q_d na cienkiej warstwie żelaza w funkcji stopnia pokrycia θ w temperaturze 298K. Oznaczenia symboli jak w tabeli 2 (25-1). Temperatura naparowania filmu 333K.

nt	np	Ni	ΣNi	$p \times 10^5$	θ	Q_i	q_d	Uwagi
		[nmol]	[nmol]	[Tr]		[mJ]	[kJ/mol]	
501	1	45.1	45	p<0.1	0.127	4.23	93.7	a
502	2	44.9	90	"	0.254	3.95	87.9	"
503	3	44.6	135	"	0.380	3.72	83.5	"
504	4	44.1	179	"	0.504	3.61	81.8	"
505	5	31.	210	3.8	0.592	2.16	69.6	"
506	6	25.5	235	9.	0.662	1.01	39.7	"
507	7	37.6	273	120.	0.766	1.82	48.5	"
511	1	46.9	168	p<0.1	0.473	4.53	96.5	b
512	2	36.1	204	3.	0.575	2.42	67.0	"
521	1	62.4	204	3.	0.575	4.54	72.7	c
522	2	23.7	228	17.	0.642	1.30	54.9	"

S_f=260 cm^2

m=1.64 mg, h=300 Å

$\bar{k}_c$=1.02 μW/mm, $\hat{s}_{\bar{k}_c}$=0.02 μW/mm

TABELA 6 (50-1)

Wyniki pomiarów różniczkowego ciepła adsorpcji wodoru q_d na cienkiej warstwie żelaza w funkcji stopnia pokrycia θ w temperaturze 323 K. Oznaczenia symboli jak w tabeli 2 (25-1).

nt	np	Ni	ΣNi	px10^5	θ	Q_i	q_d	Uwagi
		[nmol]	[nmol]	[Tr]		[mJ]	[kJ/mol]	
1	1	46.4	46	p<0.1	0.039	4.83	104.0	a
2	2	46.1	93	"	0.079	4.42	95.8	"
3	3	45.8	138	"	0.117	4.66	101.7	"
4	4	45.9	184	"	0.155	4.71	102.5	"
5	5	45.3	230	"	0.194	4.47	98.6	"
6	6	45.1	275	"	0.232	4.57	101.4	"
7	7	44.8	319	"	0.269	4.22	94.2	"
8	8	44.5	364	"	0.307	4.24	95.2	"
9	9	44.3	408	"	0.345	4.13	93.3	"
10	10	44.0	452	"	0.382	4.03	91.6	"
11	11	43.8	496	"	0.419	3.68	84.0	"
12	12	43.5	540	"	0.456	3.53	81.2	"
13	13	36.3	576	2	0.486	3.07	84.6	"
14	14	34.3	610	4.5	0.515	2.32	67.7	"
15	15	30.5	641	8.0	0.541	1.90	62.4	"
16	16	18.1	659	15	0.557	1.23	67.8	"
17	17	16.1	675	22.5	0.570	1.01	62.7	"
18	18	15.7	691	30	0.584	0.68	43.3	"
19	19	75.8	766	125	0.647	3.13	41.3	"
20	1	39.4	467	p<0.1	0.394	3.49	88.5	b
21	2	39.2	506	"	0.427	3.29	83.9	"
22	3	37.2	544	0.5	0.459	3.16	84.9	"

c.d. tabeli 6 (50-1)

nt	np	Ni	ΣNi	$p \times 10^5$	θ	Q_i	q_d	Uwagi
		[nmol]	[nmol]	[Tr]		[mJ]	[kJ/mol]	
23	4	32.4	576	2.3	0.486	2.51	77.3	b
24	5	29.1	605	5.	0.511	1.97	67.7	"
25	6	24.3	629	9.	0.531	1.35	55.4	"
26	7	18.2	648	14.7	0.547	0.86	47.2	"
27	8	15.9	664	21.	0.561	0.73	46.1	"

S_f=870 cm^2

m=5.1 mg, h=930 Å

$\bar{k}_c$=0.324 μW/mm, $\hat{s}_{\bar{k}_c}$ =0.003μW/mm

TABELA 7 (50-2)

Wyniki pomiarów różniczkowego ciepła adsorpcji wodoru q_d na cienkiej warstwie żelaza w funkcji stopnia pokrycia θ w temperaturze 323K. Oznaczenia symboli jak w tabeli 2 (25-1).

nt	np	Ni	ΣNi	$p \times 10^5$	θ	Q_i	q_d	Uwagi
		[nmol]	[nmol]	[Tr]		[mJ]	[kJ/mol]	
601	1	43.4	43	p<0.1	0.040	4.32	99.5	a
602	2	43.1	87	"	0.081	4.17	96.7	"
603	3	42.9	129	"	0.120	4.21	98.2	"
604	4	42.6	172	"	0.160	3.92	91.9	"
605	5	42.4	214	"	0.199	3.96	93.3	"
606	6	42.1	257	"	0.240	3.31	78.7	"
607	7	41.9	298	"	0.278	2.95	70.3	"
608	8	38.2	337	1	0.314	2.98	77.9	"
609	9	26.6	363	5.25	0.338	1.67	62.9	"
610	10	25.5	389	9.75	0.363	1.58	61.8	"
611	11	19.1	408	16	0.380	0.91	47.6	"
612	12	12.8	421	24	0.392	0.42	33.1	"
613	13	59.5	480	120	0.447	1.89	31.7	"
621	1	36	300	p<0.1	0.280	2.75	76.3	b
622	1	35.8	299	"	0.279	2.90	81.1	c
623	2	32.1	331	1	0.308	2.46	76.5	"
624	3	26.6	358	3.5	0.334	2.02	75.9	"
625	4	21.2	379	7.5	0.353	1.70	80.4	"
626	5	15.8	395	13.	0.368	0.87	55.3	"
627	6	35.3	430	100.	0.401	2.77	78.4	"

S_f=790 cm^2, m=4.6 mg, h=840 Å

$\bar{k}_c$=1.148 μW/mm, $\hat{s}_{\bar{k}_c}$=0.018 μW/mm

TABELA 8 (50-3)

Wyniki pomiarów różniczkowego ciepła adsorpcji wodoru q_d na cienkiej warstwie żelaza w funkcji stopnia pokrycia θ w temperaturze 323 K. Oznaczenia symboli jak w tabeli 2 (25-1).

nt	np	Ni	ΣNi	$p \times 10^5$	θ	Q_i	q_d	Uwagi
		[nmol]	[nmol]	[Tr]		[mJ]	[kJ/mol]	
701	1	46.1	46	p<0.1	0.038	4.78	103.7	a
702	2	45.85	92	"	0.076	4.54	99.0	"
703	3	45.6	138	"	0.114	4.50	98.6	"
704	4	45.3	183	"	0.151	4.70	103.8	"
705	5	45.1	228	"	0.189	4.58	101.5	"
706	6	44.8	273	"	0.226	4.25	94.9	"
707	7	44.5	317	"	0.262	3.79	85.1	"
708	8	44.3	362	"	0.299	4.28	96.7	"
709	9	44.	406	"	0.336	3.79	86.2	"
710	10	43.8	449	"	0.371	3.83	87.5	"
711	11	43.5	493	"	0.408	3.07	70.5	"
712	12	38.9	532	1.25	0.440	3.12	80.1	"
713	13	33.4	565	4.	0.467	2.39	71.6	"
714	14	25.	590	9.1	0.488	1.19	47.7	"
715	15	20.2	610	15.5	0.505	1.18	58.3	"
716	16	18.6	629	22.3	0.520	1.10	59.0	"
717	1	42.	453	p<0.1	0.375	3.74	89.0	b
718	2	41.8	495	"	0.409	3.60	86.0	"
719	3	37.3	532	1.2	0.440	3.53	94.7	"
720	4	33.3	565	3.5	0.467	2.72	81.8	"
721	5	27.1	592	7.5	0.490	2.03	74.9	"
722	6	21.6	614	13.	0.508	1.52	70.2	"
723	7	18.8	633	19.3	0.524	0.80	42.5	"

S_f=890 cm^2, m=5.2 mg, h=950 Å, $\bar{k}_c$=0.983 μW/mm, $\hat{s}_{\bar{k}_c}$=0.018 μW/mm

TABELA 9 (50-4)

Wyniki pomiarów różniczkowego ciepła adsorpcji wodoru q_d na cienkiej warstwie żelaza w funkcji stopnia pokrycia θ w temperaturze 323 K. Oznaczenia symboli jak w tabeli 2 (25-1).

nt	np	Ni	ΣNi	px10^5	θ	Q_i	q_d	Uwagi
		[nmol]	[nmol]	[Tr]		[mJ]	[kJ/mol]	
801	1	46.3	46	p<0.1	0.043	4.32	93.3	a
802	2	91.8	138	"	0.129	8.64	94.1	"
803	3	90.8	229	"	0.213	9.08	100.3	"
804	4	89.7	319	"	0.297	8.15	90.8	"
805	5	88.7	407	"	0.379	8.75	98.6	"
806	6	70.2	477	5	0.445	6.97	99.3	"
807	7	67.9	545	22.7	0.508	4.54	66.9	"
808	8	32.2	577	50	0.538	1.85	57.5	"
809	9	26.9	604	90	0.563	1.33	49.5	"
810	10	50.7	655	190	0.610	1.83	36.1	"

S_f=790 cm^2

m=4.6 mg, h=840 Å

$\bar{k}_c$=3.42 μW/mm, $\hat{s}_{\bar{k}_c}$=0.11 μW/mm

TABELA 10 (90-1)

Wyniki pomiarów różniczkowego ciepła adsorpcji wodoru q_d na cienkiej warstwie żelaza w funkcji stopnia pokrycia θ w temperaturze 363 K. Oznaczenia symboli jak w tabeli 2 (25-1).

nt	np	Ni	ΣNi	$p \times 10^5$	θ	Q_i	q_d	Uwagi
		[nmol]	[nmol]	[Tr]		[mJ]	[kJ/mol]	
201	1	56.2	56	p<0.1	0.037	5.26	93.5	a
202	2	55.9	113	"	0.075	5.30	94.8	"
203	3	55.5	168	"	0.111	5.20	93.7	"
204	4	55.2	224	"	0.148	5.12	92.8	"
205	5	54.9	279	"	0.184	5.30	96.6	"
206	6	54.6	334	"	0.220	5.16	94.5	"
207	7	54.3	388	"	0.256	5.17	95.2	"
208	8	53.9	442	"	0.292	5.09	94.5	"
209	9	53.6	496	"	0.327	5.19	96.8	"
210	10	53.3	549	"	0.362	5.00	93.8	"
211	11	53.0	603	"	0.398	5.01	94.6	"
212	12	49.4	652	1	0.430	4.93	99.7	"
213	13	47.4	699	2.5	0.461	4.83	101.8	"
214	14	42.7	742	5.25	0.490	3.59	84.1	"
215	15	35.4	778	10.	0.514			*
216	16	32.2	810	15.6	0.535	2.20	68.2	a
217	17	43.8	854	47.	0.564	3.59	82.0	"
218	18	70.1	924	85.	0.610	2.22	31.6	"
219	19	56.3	980	155.	0.647	1.94	34.4	"
250	1	47.6	498	p<0.1	0.329	4.77	100.3	b
251	2	47.3	545	"	0.360	4.42	93.4	"
252	3	46.7	592	0.1	0.391	4.26	91.3	"
253	4	44.7	637	0.7	0.420	4.16	93.1	"

c.d. tabeli 10 (90-1)

nt	np	Ni	ΣNi	$p\times10^5$	θ	Q_i	q_d	Uwagi
		[nmol]	[nmol]	[Tr]		[mJ]	[kJ/mol]	
254	5	43.7	680	1.5	0.449	4.03	92.1	b
255	6	40.3	721	3.2	0.476	3.45	85.6	"
256	7	34.5	755	6.5	0.498	2.83	82.1	"
257	8	30.	785	11.3	0.518	2.83	94.2	"
240	1	45.4	485	p<0.1	0.320	4.52	99.6	c
241	2	45.2	530	"	0.350	4.57	101.1	"
242	3	44.6	575	0.1	0.380	4.30	96.5	"
243	4	44.3	619	0.2	0.409	4.03	91.0	"
244	5	40.9	660	1.2	0.436	3.53	86.2	"
245	6	39.6	699	2.5	0.461	3.25	82.0	"
233	1	43.9	493	p<0.1	0.325	4.31	98.2	d
234	2	43.6	536	"	0.354	4.24	97.3	"
231	3	42.7	579	0.2	0.382	3.91	91.6	"
232	4	42.2	621	0.4	0.410	4.25	100.8	"
235	5	40.4	662	1.2	0.437	3.78	93.5	"
236	6	37.9	699	2.5	0.461	3.48	91.7	"
237	7	33.6	733	5.	0.484	3.17	94.4	"
238	8	29.9	763	8.5	0.504	2.44	81.5	"
239	9	26.2	789	13.3	0.521	1.51	57.5	"

* - nie zmierzono

S_f=1120 cm^2

m=6.5 mg, h=1180 Å

$\bar{k}_c$=1.63 μW/mm, $\hat{s}_{\bar{k}_c}$=0.03 μW/mm

TABELA 11 (90-2)

Wyniki pomiarów różniczkowego ciepła adsorpcji wodoru q_d na cienkiej warstwie żelaza w funkcji stopnia pokrycia θ w temperaturze 363 K. Oznaczenia symboli jak w tabeli 2 (25-1).

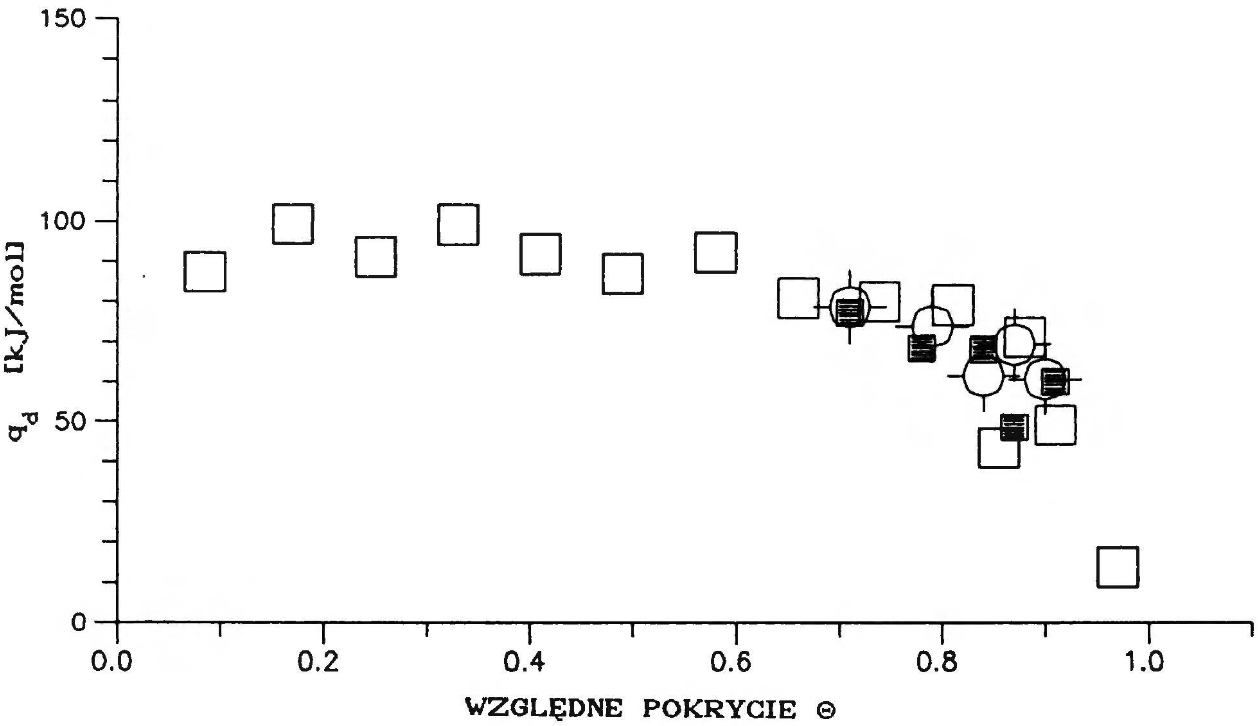
nt	np	Ni	ΣNi	$p \times 10^5$	θ	Q_i	q_d	Uwagi
		[nmol]	[nmol]	[Tr]		[mJ]	[kJ/mol]	
1301	1	70.6	71	p<0.1	0.044	7.05	99.9	a
1302	2	70.2	141	"	0.087	6.54	93.2	"
1303	3	69.8	210	"	0.129	6.49	93.0	"
1304	4	69.3	280	"	0.172	6.49	93.6	"
1305	5	68.9	349	"	0.214	6.08	88.3	"
1306	6	68.5	417	"	0.256	6.36	92.8	"
1307	7	65.4	483	0.8	0.296	6.74	103.1	"
1308	8	60.4	543	2.9	0.333	6.08	100.7	"
1309	9	48.5	592	8.3	0.363	4.81	99.2	"
1310	10	40.5	632	15.9	0.388	3.21	79.2	"
1311	11	66.2	698	35.	0.428	3.14	47.4	"
1312	12	39.4	738	80.	0.453	2.10	53.4	"
1313	13	40.3	778	142.	0.477	1.96	48.5	"
1314	14	59.8	837	232.	0.513	1.27	21.3	"
1315	15		847	400.	0.520			*
1316	1	57.5	343	p<0.1	0.210	5.89	102.4	b
1317	2	57.2	400	"	0.245	6.17	107.8	"
1318	3	55.8	456	0.3	0.280	4.88	87.5	"
1319	4	53.4	510	1.2	0.313	4.35	81.5	"
1320	5	48.2	558	3.5	0.342	4.28	88.7	"
1321	6	36.7	595	9.	0.365	3.49	95.2	"
1322	7	33.9	628	15.2	0.385	2.65	78.2	"
1323	8	58.5	687	30.	0.421	3.18	54.3	"
1324	9	49.1	736	78.	0.452	3.09	62.9	"
1325	10	76.7	813	205.	0.499	2.77	36.1	"

* - nie zmierzono

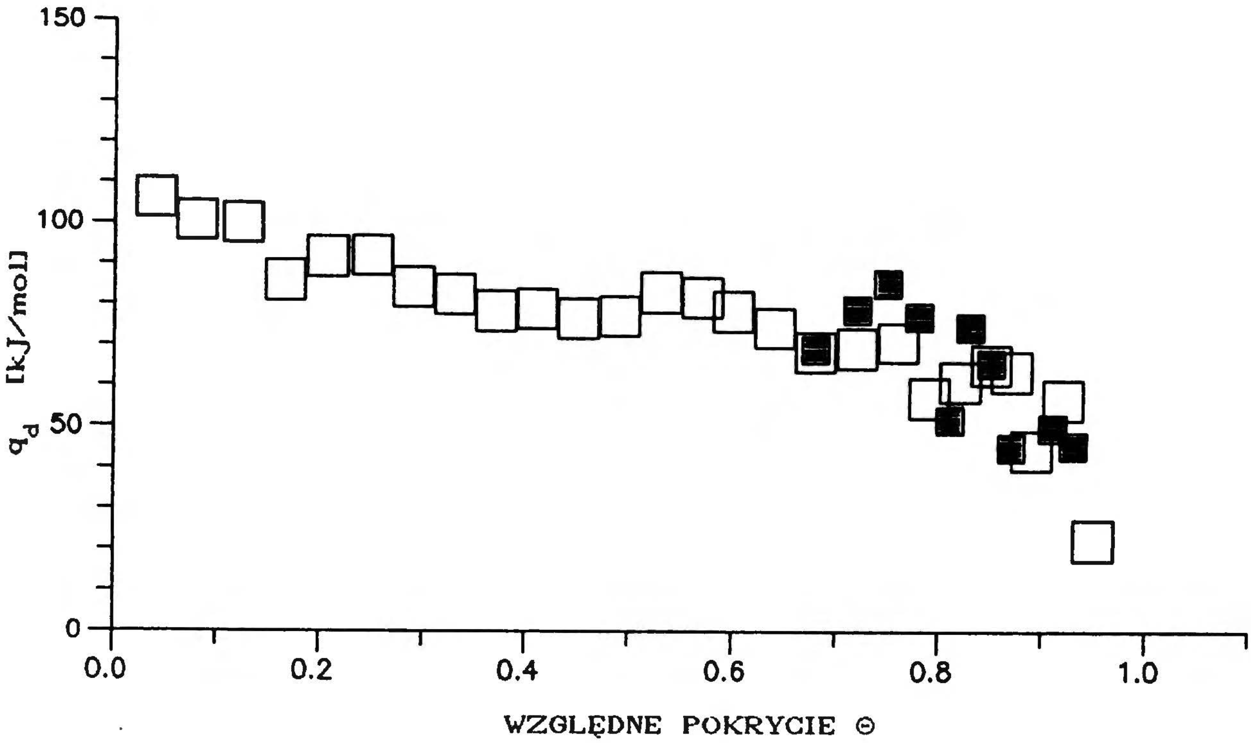
S_f=1200 cm^2

m=7 mg, h=1270 Å

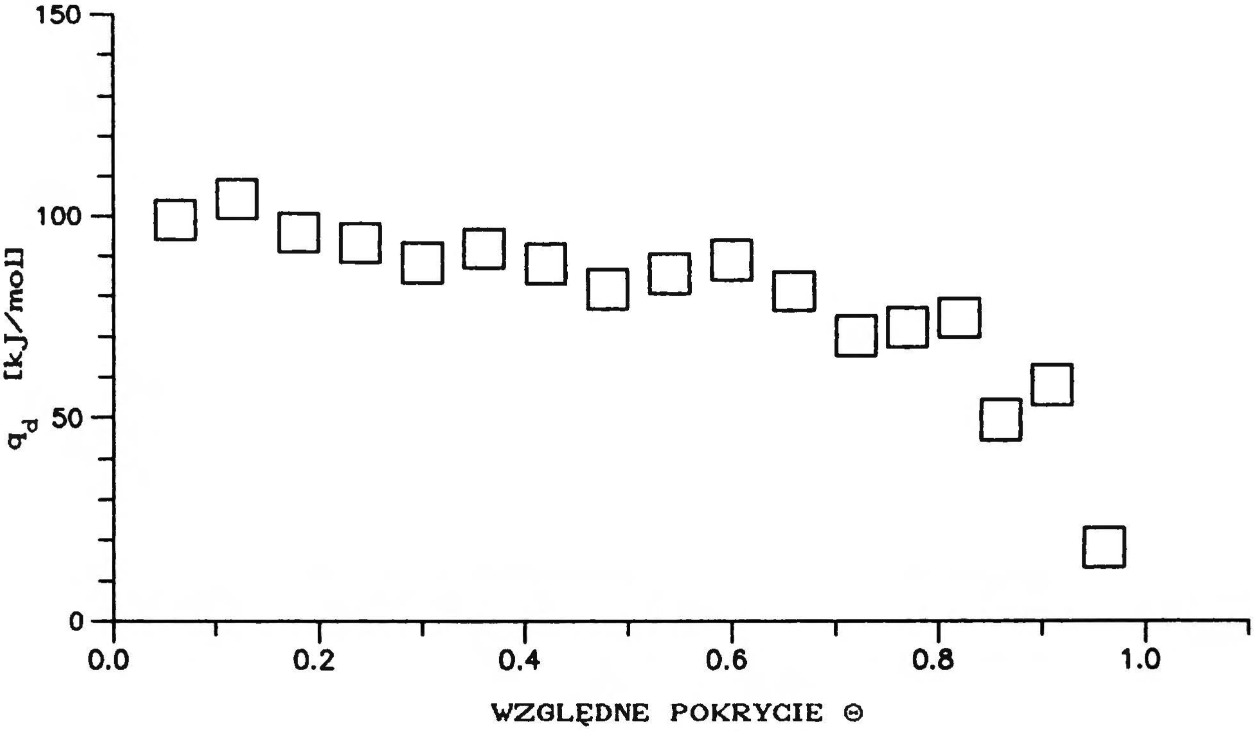
$\bar{k}_c$=1.644 μW/mm, $\hat{s}_{\bar{k}_c}$ =0.032 μW/mm



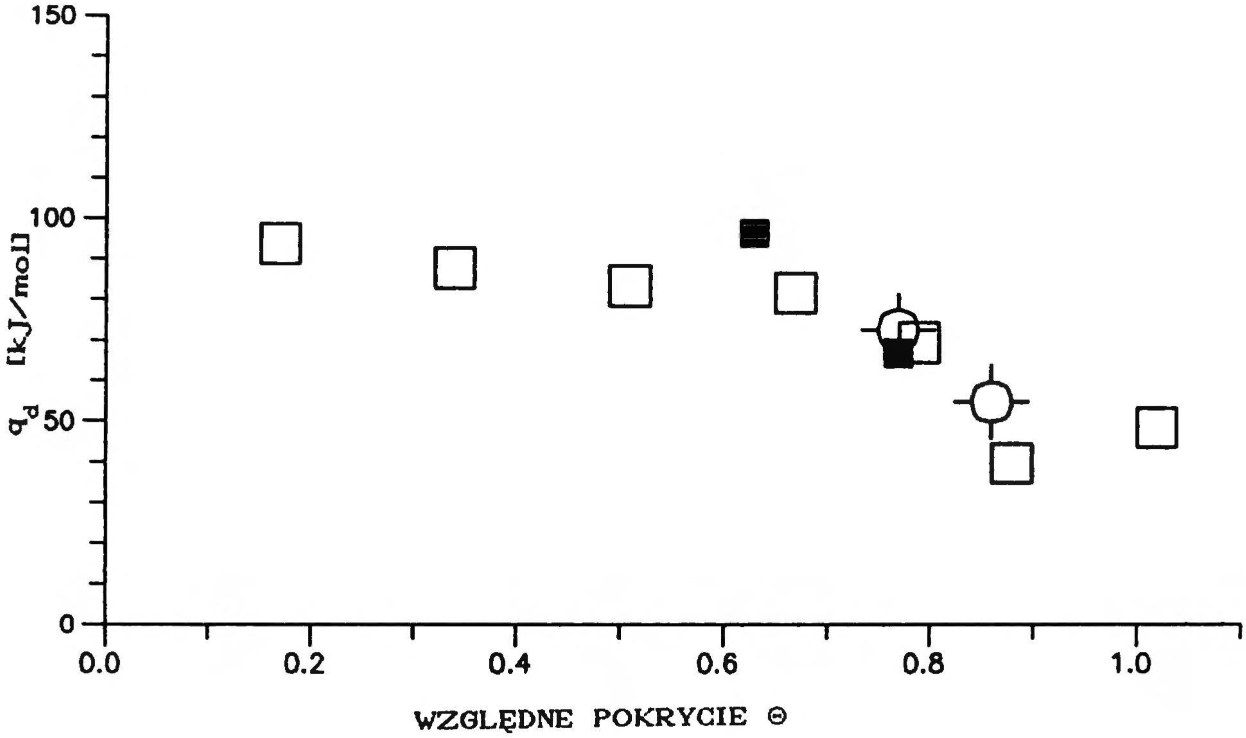
Rys. 15. Różniczkowe ciepło adsorpcji wodoru na filmie żelaza w funkcji względnego pokrycia Θ w temperaturze 298K (tabela 2 (25-1));
■ - po pierwszym odpompowaniu, ⌽ - po drugim odpompowaniu.



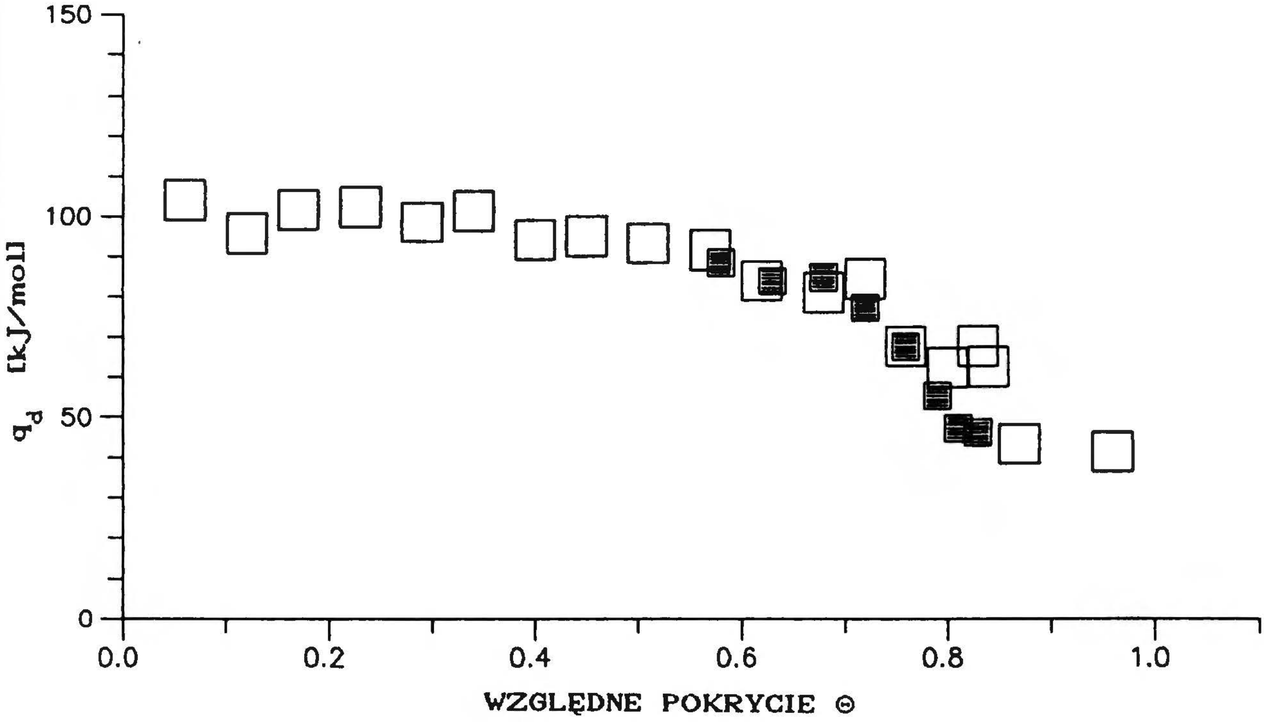
Rys. 16. Różniczkowe ciepło adsorpcji wodoru na filmie żelaza w funkcji względnego pokrycia Θ w temperaturze 298K (tabela 3 (25-2));
■ - po odpompowaniu.



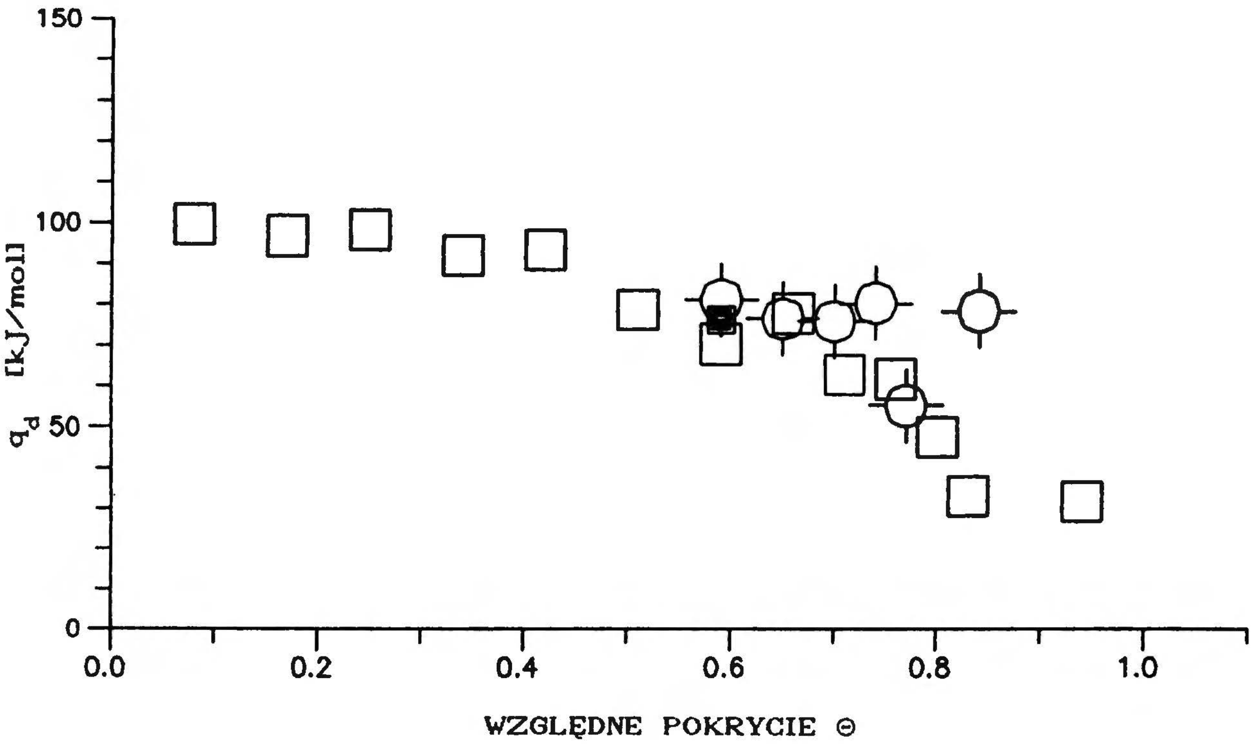
Rys. 17. Różniczkowe ciepło adsorpcji wodoru na filmie żelaza w funkcji względnego pokrycia Θ w temperaturze 298K (tabela 4 (25-3)).



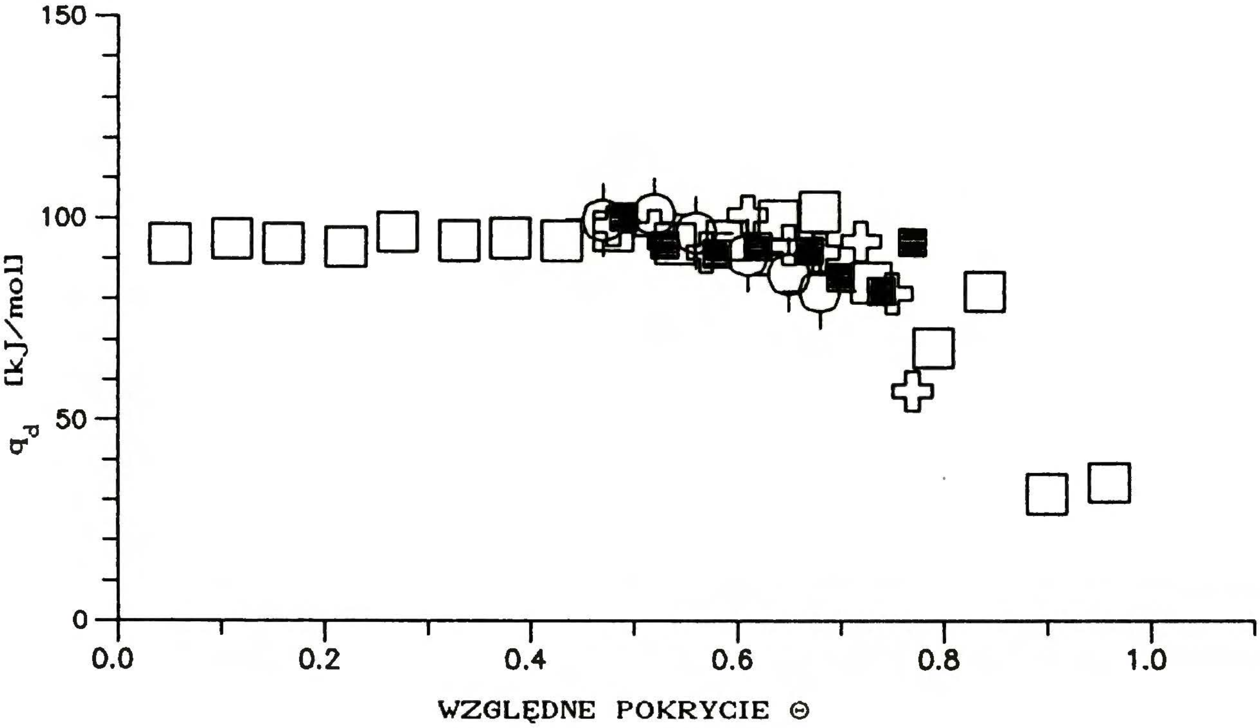
Rys. 18. Różniczkowe ciepło adsorpcji wodoru na filmie żelaza w funkcji względnego pokrycia Θ w temperaturze 298K (tabela 5 (25-4));
■ - po pierwszym odpompowaniu, -○- - po drugim odpompowaniu.



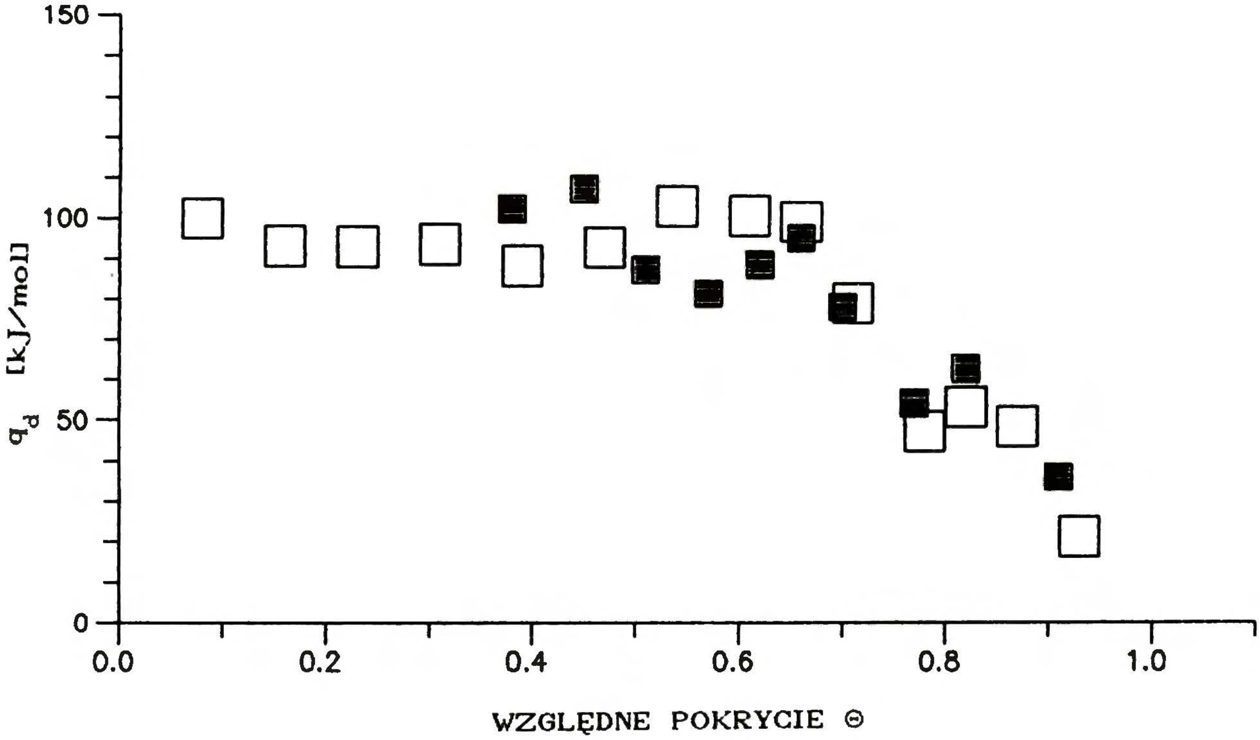
Rys. 19. Różniczkowe ciepło adsorpcji wodoru na filmie żelaza w funkcji względnego pokrycia Θ w temperaturze 323K (tabela 6 (50-1)); ■ - po odpompowaniu.



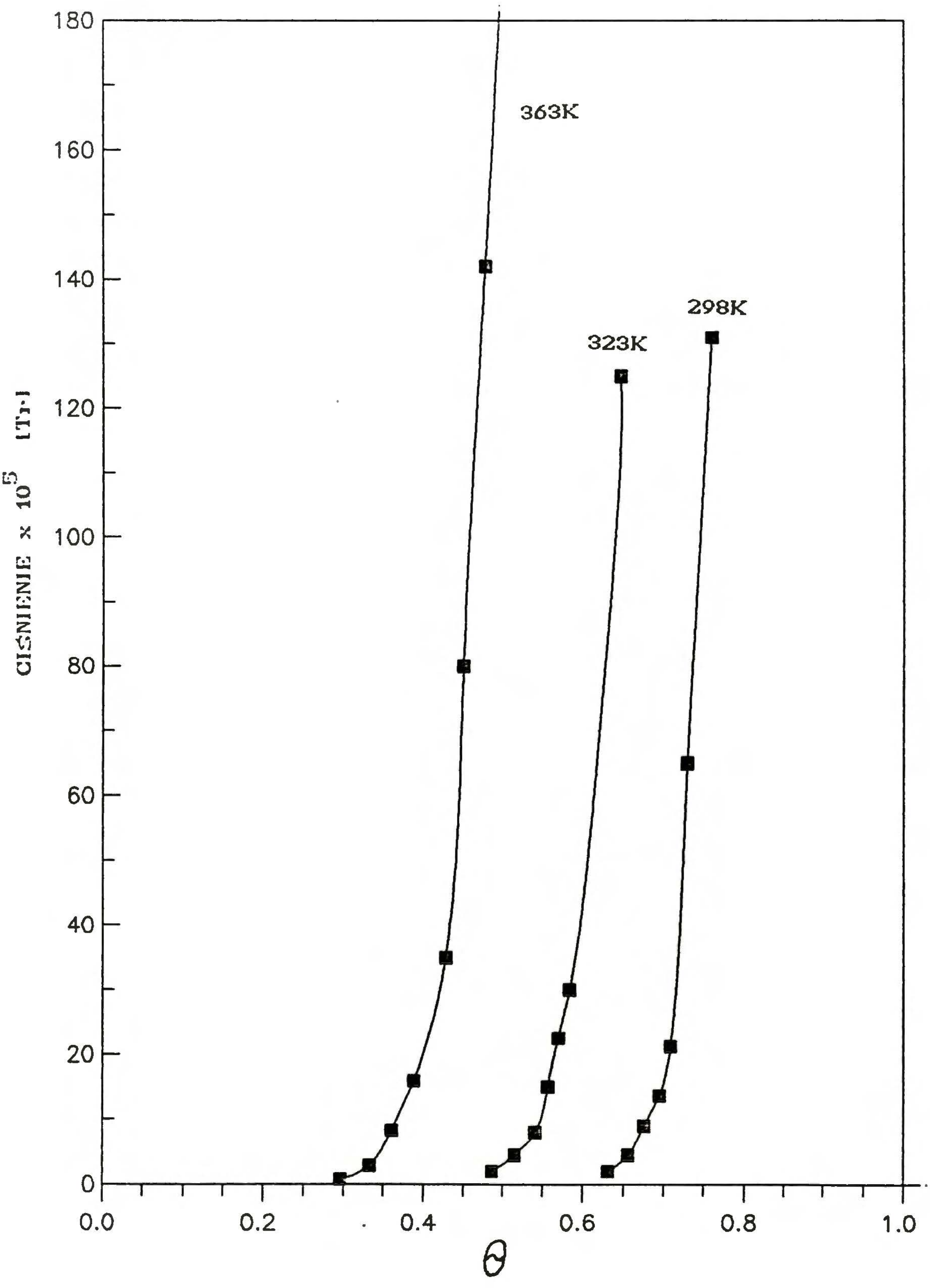
Rys. 20. Różniczkowe ciepło adsorpcji wodoru na filmie żelaza w funkcji względnego pokrycia Θ w temperaturze 323K (tabela 7 (50-2)); ■ - po pierwszym odpompowaniu, -○- - po drugim odpompowaniu.



Rys.23. Różniczkowe ciepło adsorpcji wodoru na filmie żelaza w funkcji względnego pokrycia Θ w temperaturze 363K (tabela 10 (90-1)); ■ - po pierwszym odpompowaniu, ○ - po drugim odpompowaniu, ✣ - po trzecim odpompowaniu.



Rys.24. Różniczkowe ciepło adsorpcji wodoru na filmie żelaza w funkcji względnego pokrycia Θ w temperaturze 363K (tabela 11 (90-2)); ■ - po odpompowaniu.



Rys.25. Przykład izoterm p(θ) w temperaturze 298, 323 i 363 K.

5. DYSKUSJA WYNIKÓW

Przed interpretacją merytoryczną otrzymanych wyników poświęćmy nieco uwagi analizie różnych efektów mogących mieć wpływ lub składać się na zmierzone ciepło adsorpcji. Przedstawiony w niniejszej pracy kalorymetr pozwala wyznaczyć zarówno ciepło jak i moc cieplną towarzyszącą badanemu procesowi. Z drugiej strony moc cieplna procesu adsorpcji może być również oszacowana na podstawie znajomości współczynnika przylegania s. Efektywna szybkość adsorpcji dN/dt [molek./s] opisana jest znanym równaniem (np. Nowicka i Duś 1984):

(60) $$\frac{dN}{dt} = A\cdot s\cdot Z\cdot(\ p-p_{eq}\ ),$$

gdzie A jest polem powierzchni filmu, Z-czynnikiem zderzeniowym Hertza-Knudsena, p - ciśnieniem gazu, p_{eq}-ciśnieniem równowagowym gazu odpowiadającym aktualnemu pokryciu adsorbenta. Jeśli przez q_d oznaczymy molowe różniczkowe ciepło adsorpcji, to moc procesu P_q wyrazimy równaniem:

(61) $$P_q = q_d\cdot\frac{dN}{dt}/N_A\ ,$$

gdzie N_A jest liczbą Avogadry. Zatem

(62) $$P_q = q_d\cdot A\cdot s\cdot Z\cdot(\ p-p_{eq})/N_A\ .$$

Stosując równanie (62) do adsorpcji wodoru na żelazie i biorąc do obliczeń wartości współczynnika przylegania s z pracy Nowickiej (1984) lub Nowickiej i wsp. (1985) otrzymujemy dla małych pokryć moc, której wartość przewyższa moc rejestrowaną kalorymetrycznie o kilka rzędów. Taki wynik porównania obu mocy nie jest zaskakujący, jeśli proces adsorpcji jest procesem bardzo szybkim. Z przebiegu częstotliwościowej charakterystyki kalorymetru (patrz rys.10) widać, że im wyższa jest częstotliwość składowej harmonicznej mocy tym silniej jest ona tłumiona. Składowe harmoniczne o częstości wyższej niż 2 rad/s są

tłumione przez kalorymetr całkowicie. W miarę wzrostu ciśnienia równowagowego współczynnik przylegania s maleje i maksymalna moc obliczona staje się porównywalna z mocą mierzoną. Zaskakujące jest natomiast porównanie mocy obliczonej z mocą mierzoną kalorymetrycznie dla wyższych wartości ciśnienia równowagowego, mianowicie na poziomie 10^{-4}-10^{-3}Tr. Z obliczeń wynika, że termogramy adsorpcji nie powinny być wtedy obserwowane, gdy tymczasem rejestrowaliśmy je. W celu wyjaśnienia problemu dokonajmy odpowiednich obliczeń mocy cieplnej na podstawie równania (62). Weźmy wartość współczynnika przylegania $s=9.53 \cdot 10^{-9}$ dla ciśnienia równowagowego $p_{eq}=6.19 \cdot 10^{-4}$Tr (praca doktorska Nowickiej 1984). Przed wpuszczeniem 26 porcji wodoru w eksperymencie 25-2 ciśnienie równowagowe fazy gazowej wynosiło $6.5 \cdot 10^{-4}$ Tr zaś po wpuszczeniu tej porcji i po procesie adsorpcji - $1.3 \cdot 10^{-3}$ Tr, więc przyjmijmy do obliczeń zawyżoną wartość współczynnika przylegania $s=10^{-8}$, który w tym zakresie ciśnień równowagowych bardzo szybko maleje z pokryciem (Nowicka i wsp. 1985). Za p podstawmy ciśnienie jakie powstałoby po wpuszczeniu i rozprężeniu się porcji wodoru w reakcyjnej objętości kalorymetru w chwili tuż przed adsorpcją, chociaż jego wartość maleje w wyniku adsorpcji, za p_{eq} - początkowe ciśnienie równowagowe, chociaż rośnie ono w procesie adsorpcji wraz ze wzrostem pokrycia a różnica $p-p_{eq}$ maleje w istocie do zera. Wreszcie za molowe różniczkowe ciepło adsorpcji q_d podstawmy 100 kJ/mol, za powierzchnię filmu A - $1200 \cdot 10^{-4}$ m^2, za Z - $1.08 \cdot 10^{23}$ [molek.s/kgm] w temperaturze 298K. Po podstawieniu tych wartości otrzymujemy, że moc procesu $P_q \leq 2.7$ μW. Jest ona o dwa rzędy mniejsza od mocy otrzymywanej z dekonwolucji termogramu. Nawet gdyby założyć, że adsorpcja jest procesem stacjonarnym o mocy jak wyżej obliczono, to odpowiadające mu wychylenie rejestratora byłoby za małe, żeby stwierdzić zachodzenie takiego procesu. Analiza otrzymanych wyników, dotyczących zwłaszcza pomiarów dla zakresu ciśnień wyższych od 10^{-4}Tr,

wymaga przedyskutowania zjawisk będących przyczyną mierzonego efektu cieplnego. W nielicznej literaturze dotyczącej kalorymetrycznych pomiarów ciepła adsorpcji znajdujemy czasami jedynie częściową i bardzo fragmentaryczną ich analizę lub nie znajdujemy jej w ogóle. W dyskusji wyników pomiarów ciepła adsorpcji nasuwa się pytanie: Czy zmierzone ciepło jest skutkiem tylko procesu adsorpcji, czy też występują inne procesy wnoszące swój wkład do mierzonego ciepła i jaki jest ich w nim udział?. Otóż można wyróżnić następujące ciepła jako skutek zjawisk, które towarzyszą lub mogą towarzyszyć procesowi adsorpcji:

1. ciepło kompresji gazu,
2. ciepło związane z różnicą temperatur gazu i kalorymetru,
3. ciepło rozpuszczania wodoru w żelazie,
4. ciepło jako wynik dyfuzji powierzchniowej do centrów adsorpcyjnych o wyższym potencjale,
5. ciepło związane z rekonstrukcją powierzchni filmu żelaza.

Przeanalizujmy je kolejno.

ad.1. Ciepło kompresji Q_c możemy oszacować za pomocą wzoru $Q_c=V_c\Delta p_c$ (Kington i Aston 1951, Ward 1931). Objętość czynna kalorymetru V_c (objęta czujnikiem temperatury) wynosiła ca 120 ml, zaś zmiana ciśnienia Δp_c po wpuszczeniu porcji wodoru do kalorymetru $\Delta p_c \simeq 10^{-4}-10^{-3}$Tr. Podstawienie tych wartości daje wartość ciepła kompresji $Q_c= 1.6\times10^{-6}-1.6\times10^{-5}$ J. Stanowi ono zaledwie 0.03-0.3 % ciepła adsorpcji, a więc można je zaniedbać.

ad.2. Skutkiem różnicy temperatur wpuszczanej porcji gazu o temperaturze T_g i kalorymetru T_c może być wymiana ciepła. Może ona spowodować zmianę sygnału kalorymetrycznego bez procesu adsorpcji. Dla pomiarów w temperaturze 90°C różnica temperatur $\Delta T=T_g-T_c$ wynosiła około 70 stopni. Biorąc do obliczeń ciepło molowe wodoru pod stałym ciśnieniem w temperaturze pokojowej C_p=7R/2 otrzymujemy, że wartość

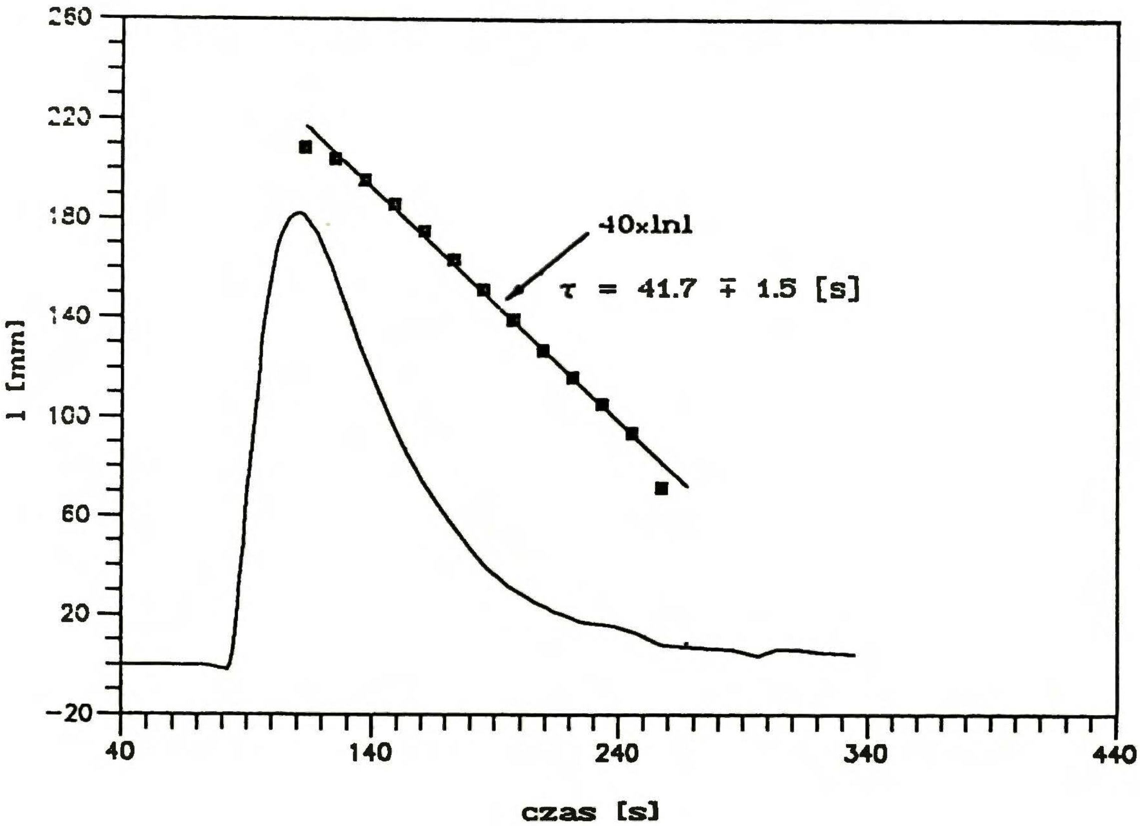
wymienionej energii $C_p \cdot \Delta T$ = 2 kJ/mol. Wartość ta stanowiłaby niezaniedbywalną część mierzonego ciepła, gdyby nie zjawisko akomodacji cząsteczek wodoru na ściankach dwukrotnie wygiętej pod kątem prostym rury szklanej prowadzącej do kalorymetru i zanurzonej w kąpieli termostatującej. Biorą pod uwagę, że współczynnik akomodacji wodoru na szkle wynosi 0.35 (Schäfer i Gerstacker 1955) a średnia droga swobodna cząsteczek wodoru wielokrotnie przekracza średnicę rury szklanej, której stosunek długości do średnicy wynosi 10, można uznać, że wodór docierający do kalorymetru ma temperaturę bardzo bliską temperaturze kalorymetru. W przypadku pomiarów kalorymetrem różnicowym już samo odpowiednie różnicowe połączenie naczyń kalorymetrycznych zapewnia eliminację tego efektu tym lepszą im większe jest podobieństwo obu naczyń.

ad.3. Wodór wykazuje bardzo małą endotermiczną rozpuszalność w żelazie. W temperaturze pokojowej i przy ciśnieniu 1 atm jest ona rzędu $10^{-3} cm^3 H_2$/100g Fe (Oriani 1970, Raczyński 1979) co oznacza, że jeden atom wodoru przypada na około 3×10^7 atomów żelaza. Nawet nie ekstrapolując tych danych do niskich ciśnień oznaczałoby to, że w filmie żelaza o masie 10 mg rozuszcza się tylko $\frac{1}{300}$ nanomola wodoru. Ciepło rozpuszczania wodoru w zakresie temperatur 300 - 900°C pod ciśnieniem 1 at wynosi około 30 kJ/gatom, wobec tego ciepło wydzielone w wyniku rozpuszczenia takiej ilości wodoru stanowiłoby $2 \cdot 10^{-5}$ ciepła wydzielonego w wyniku adsorpcji typowej porcji wodoru. Rozpuszczalność wodoru w żelazie silnie wzrasta w obecności defektów sieci krystalicznej (Oriani 1970, Podgurski i Oriani 1972); ich gęstość w cienkiej warstwie żelaza z pewnością jest znaczna. Mimo to należy się spodziewać, że udział ciepła rozpuszczania będzie jednak pomijalny, zwłaszcza, że ciśnienie wodoru nad filmem żelaza wynosiło zaledwie około 10^{-6} atm a nie 1 atm. Tym niemniej nie można wykluczyć, że jego wartość może być znacząca.

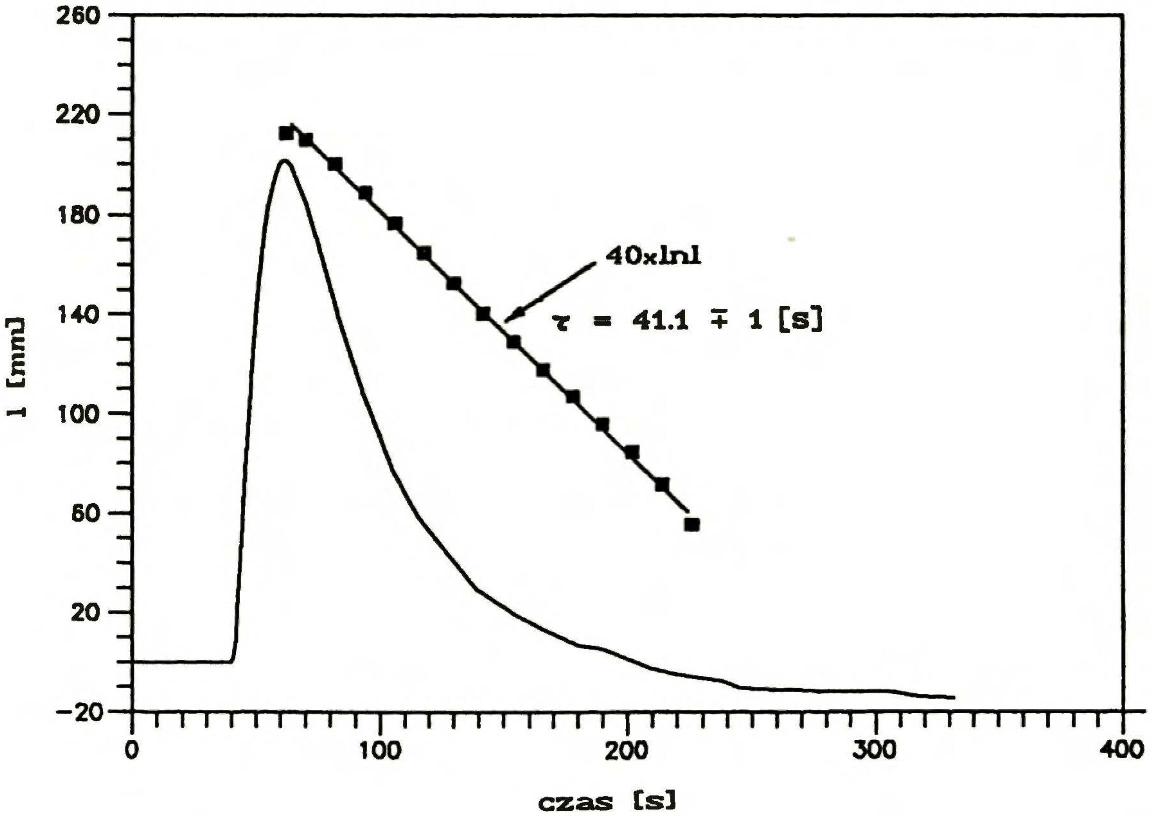
ad.4. Analiza najmniej zaburzonych termogramów adsorpcji wodoru na żelazie oraz termogramów wzorcowych (patrz rys.26 i 27) wykazuje, że część termogramu będącego funkcją malejącą jest w obu przypadkach jedynie krzywą stygnięcia kalorymetru, chociaż taka analiza może być zawodna ze względu na możliwość znacznego dryftu linii bazy. Świadczyłoby to o tym, że przynajmniej od momentu kiedy termogram adsorpcji osiągnął swe maksimum, nie zachodzą dalej żadne procesy cieplne o mierzalnej wartości, co jest zgodne z obserwacjami Pluntke i wsp. (1983). Należy tu zaznaczyć, że wymienieni autorzy dla układu H_2/Ni obserwali wolniejsze stygnięcie termogramów adsorpcji, co tłumaczyli efektem cieplnym powstającym w wyniku procesu dyfuzji powierzchniowej do centrów o wyższym potencjale adsorpcyjnym. Oczywiście, nie można wykluczyć, że taki proces cieplny zachodzi także na filmie żelaza, lecz musiałby przebiegać w czasie bardzo krótkim zaraz po procesie adsorpcji i w związku z tym pozostawałby niewidocznym w przebiegu termogramu adsorpcji.

ad.5. W przeciwieństwie do układu H_2/Ni nie stwierdzono na płaszczyźnie Fe(110) i nie zauważono na innych płaszczyznach, żeby adsorpcja wodoru powodowała rekonstrukcję powierzchni poza co najwyżej nieznaczną relaksacją atomów powierzchniowych (Imbihl i wsp. 1982, Bozso i wsp. 1977). Płaszczyzna (110) prawdopodobnie dominuje w spiekanych cienkich warstwach żelaza (Brennan i wsp.1960). Wydaje się więc, że efekt cieplny związany z rekonstrukcją powierzchni filmu żelaza jest raczej mało prawdopodobny, ale nie można go wykluczyć.

Spośród przedyskutowanych już możliwych efektów składających się na mierzone ciepło w obszarze wysokich pokryć jedynie wspomniana rekonstrukcja powierzchni filmu żelaza może być brana pod uwagę jako ewentualna przyczyna obserwowanego efektu cieplnego, ponieważ wszystkie pozostałe, jak pokazano, posiadają zaniedbywalną wartość lub inny znak (endotermiczne rozpuszczanie).



Rys.26. Termogram wzorcowy oraz logarytm naturalny krzywej stygnięcia termogramu w funkcji czasu. τ oznacza stałą czasową wyznaczoną z krzywej stygnięcia.



Rys.27. Termogram adsorpcyjny oraz logarytm naturalny krzywej stygnięcia termogramu w funkcji czasu. τ oznacza stałą czasową wyznaczoną z krzywej stygnięcia. 10 jednostek wychylenia l odpowiada zmianie temperatury naczynia kalorymetrycznego o $2.9 \cdot 10^{-5}$K.

Analizę otrzymanych wyników pomiarów różniczkowego ciepła adsorpcji przeprowadzono na podstawie wykonanej obróbki statystycznej w celu otrzymania reprezentacji wielomianowej wyników. Do obróbki tej włączono wszystkie punkty pomiarowe, zarówno te otrzymane na świeżo naparowanych filmach, jak i te otrzymane po izotermicznej desorpcji wodoru. Do reprezentacji analitycznej wykorzystano jako zmienną niezależną względne pokrycie zdefiniowane na str. 31. Względne pokrycie jest przede wszystkim przydatne do porównania zachowania się różniczkowego ciepła adsorpcji w miarę nasycania powierzchni adsorbenta adsorbatem. Ma to szczególne zastosowanie w przypadku wyników otrzymanych przez różnych autorów, którzy często przyjmują własne definicje stopnia pokrycia powierzchni adsorbenta adsorbatem (Zommer i wsp. 1990), ale również w przypadku wyników otrzymanych przez tego samego autora, kiedy istnieje obawa o brak dokładnej odtwarzalności pola powierzchni przygotowanych adsorbentów w różnych seriach pomiarowych, a to może mieć miejsce przy przygotowywaniu powierzchni metali na drodze naparowywania. Współczynniki wielomianów 9-go stopnia opisujących wyniki pomiarow w temperaturach 298, 323 i 363 K podane są w tabeli 12. Na rysunku 28 przedstawiono graficznie reprezentacje wielomianowe otrzymanych wyników. Na rysunku tym pokazano również graficzne reprezentacje wielomianowe wyników Wedlera i wsp. (1978) otrzymanych w 273 i 77 K. Są to jedyne dostępne w literaturze wyniki bezpośrednich kalorymetrycznych pomiarów ciepła adsorpcji wodoru na filmach żelaza przygotowanych w warunkach ultrawysokiej próżni, chociaż o grubości dziesięciokrotnie mniejszej od grubości filmów badanych w niniejszej pracy. Pomimo tej różnicy spójność wszystkich wyników przedstawionych na rys.26 jest zaskakująco duża. Analizując kształt przedstawionych izoterm różniczkowego ciepła adsorpcji można wyróżnić na nich trzy obszary. W pierwszym obszarze rozpoczynającym się przy zerowym pokryciu różniczkowe ciepło adsorpcji

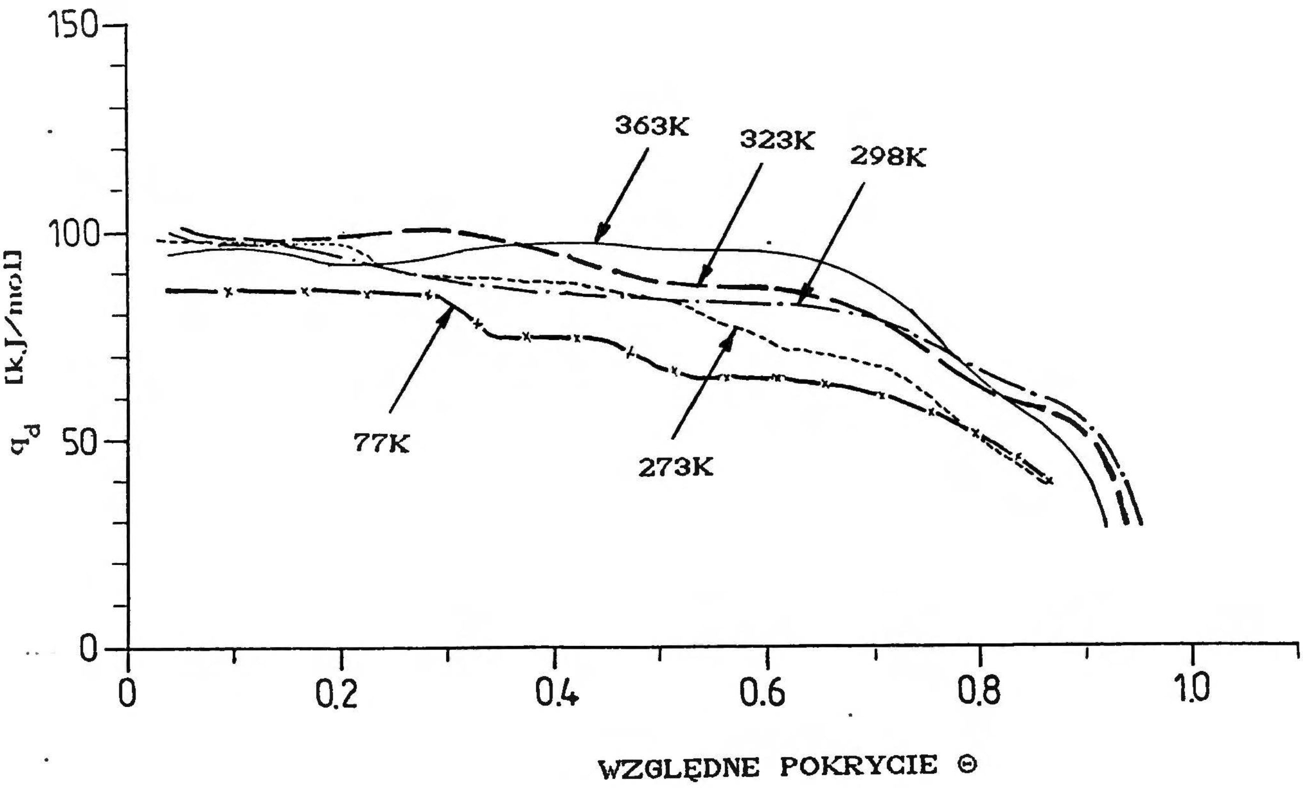
TABELA 12

Współczynniki A_n reprezentacji wielomianowej postaci $q_d(\Theta)=\sum_0^9 A_n \Theta^n$ otrzymanych wyników pomiarów różniczkowego ciepła adsorpcji q_d w funkcji względnego pokrycia Θ w temperaturach 298, 323 i 363 K. Liczba punktów pomiarowych w przedziale od Θ=0.05 do Θ=0.95 i suma kwadratów ich odchyleń w temperaturach 298, 323, 363 K wynosi odpowidnio 84 i 4458, 79 i 6646, 65 i 3766.

A_n \ T	298 K	323 K	363 K
A_0	126.419	110.385	96.7954
A_1	-1151.04	-325.981	-206.055
A_2	17703.9	4176.78	6506.15
A_3	-139518.	-35744.7	-78710.5
A_4	623047.	204164.	465499.
A_5	-1682400.	-717759.	-1525650.
A_6	2800420.	1494610.	2918840.
A_7	-2805920.	-1788780.	-3244160.
A_8	1549250.	1134800.	1939800.
A_9	-361638.	-295377.	-482244.

ma najwyższą wartość, praktycznie stałą, niezależną od pokrycia. Charakterystyczny jest również brak widocznej zależności tej wartości od temperatury. Wartości początkowego ciepła adsorpcji wyznaczone jako średnia z pomiarów pierwszej wprowadzonej porcji wodoru w poszczególnych seriach są następujące, przy czym w nawiasach podano wartości wyliczone z reprezentacji wielomianowej dla względnego pokrycia θ=0.05: w 298 K-97∓6 kJ/mol (99), w 323 K - 100∓4 kJ/mol (101), w 363 K - 97∓7 kJ/mol (95). Należy tu przypomnieć, że wartości początkowego ciepła adsorpcji otrzymane przez Wedlera i wsp. (1978) są następujące: w 273K- 98 kJ/mol i w 77 K - 86 kJ/mol. Biorąc pod uwagę dokładność metody (patrz paragraf 3.6) można stwierdzić, że zgodność wyników pomiaru początkowego ciepła adsorpcji wodoru na żelazie jest

zadowalająca. Warto również zauważyć, że dopiero obniżenie temperatury o ponad 200 stopni wykazuje zauważalny wpływ temperatury na początkowe ciepło adsorpcji. Z kolei wpływ temperatury na zasięg wymienionego obszaru we względnej skali pokrycia jest znaczący. Obszar ten powiększa się w miarę wzrostu temperatury zajmując w temperaturze 363K ponad 60% względnej skali pokrycia, przy jedynie kilkunastu procentach w niższych temperaturach.



Rys.28. Graficzna reprezentacja wielomianowa otrzymanych wyników pomiarów różniczkowego ciepła adsorpcji q_d w funkcji względnego pokrycia Θ w temperaturach 298, 323 i 363 K oraz reprezentacja wielomianowa wyników Wedlera i wsp. (1978) w temperaturze 273 i 77 K.

Drugi wyróżniony obszar charakteryzuje się niższym o kilkanaście kJ/mol różniczkowym ciepłem adsorpcji, przy czym w zakresie wyższych temperatur, będącym przedmiotem badań niniejszej pracy, obserwuje się powolne, monotoniczne obniżanie się wartości ciepła w funkcji

pokrycia, natomiast w niższych temperaturach według Wedlera i wsp. (1978) przejście z pierwszego do drugiego obszaru ma charakter zmiany prawie skokowej. Zasięg tego obszaru na względnej skali pokrycia zmniejsza się przy wzroście temperatury, praktycznie znikając w 363K.

Trzeci obszar charakteryzuje się znacznym spadkiem różniczkowego ciepła adsorpcji, chociaż zmierzone wartości ciepła są tutaj najmniej dokładne z powodu małych ilości adsorbowanego wodoru. Jednakowoż ze względu na możliwość izotermicznej desorpcji w tym obszarze i readsorpcji, ilość pomiarów mogła być znacznie zwiększona i w ten sposób na drodze statystycznej obróbki danych doświadczalnych można zauważyć wpływ temperatury na kształt izoterm różniczkowego ciepła adsorpcji. W niższych temperaturach spadek ciepła jest dość powolny aż do dość dużych pokryć sięgających aż ponad 80% względnej skali pokrycia i dopiero wtedy spadek staje się szybki. Natomiast w temperaturze 363K spadek ten od samego początku tego obszaru jest dość duży i w miarę regularny.

Analizując wyniki pomiarów kalorymetrycznych różniczkowego ciepła adsorpcji wodoru na naparowanych filmach żelaza przedstawionych w niniejszej pracy warto zwrócić uwagę na te wartości, które zostały uzyskane w wyniku readsorpcji wodoru na filmach, z których uprzednio wodór zdesorbowano izotermicznie poprzez odpompowanie fazy gazowej. Średnie wartości względnego pokrycia, od którego wodór może być izotermicznie zdesorbowany i readsorbowany wynosi w temperaturze 298K około 0.7 i maleje w funkcji temperatury przyjmując w 323K średnią wartość 0.6 i w 363K około 0.4. Z wyników tych widać wyraźnie, że ilość odwracalnie adsorbowanego wodoru, który może być zdesorbowany i readsorbowany izotermicznie, rośnie wraz z temperaturą. Obserwacja ta jest zgodna z wynikami Nowickiej i wsp. (1984), którzy metodą badań potencjału powierzchniowego obserwowali podobne zjawisko.

Na podstawie wyników otrzymanych w niniejszej pracy można również

wykonać obliczenia różniczkowej entropii molowej i zmiany ciśnienia powierzchniowego zaadsorbowanego wodoru w funkcji stopnia pokrycia. Powinno to wskazywać na zachowanie się ruchliwości adsorbatu w funkcji pokrycia. Wychodząc z równania (4) otrzymuje się:

(63) $$\bar{s}_s = s_g - (q_{st}/T) ,$$

gdzie izosteryczne ciepło adsorpcji q_{st} możemy wyrazić za pomocą zmierzonego różniczkowego ciepła adsorpcji q_d: $q_{st}=q_d+RT$, zaś molowa entropia gazu $s_g = s_g^o - R\cdot \ln p$, gdzie z kolei s_g^o oznacza entropię wodoru w stanie standardowym. Zatem wzór, na podstawie którego można obliczyć molową różniczkową entropię zaadsorbowanego wodoru, jest postaci:

(64) $$\bar{s}_s(\theta) = s_g^o - R\cdot \ln p(\theta) - q_d(\theta)/T - R .$$

Na rysunku 29 przedstawiono graficznie przykład wyznaczonej entropii na podstawie funkcji $q_d(\theta)$ w temperaturze 298 K, w zakresie pokryć dla których możliwy był pomiar ciśnienia p.

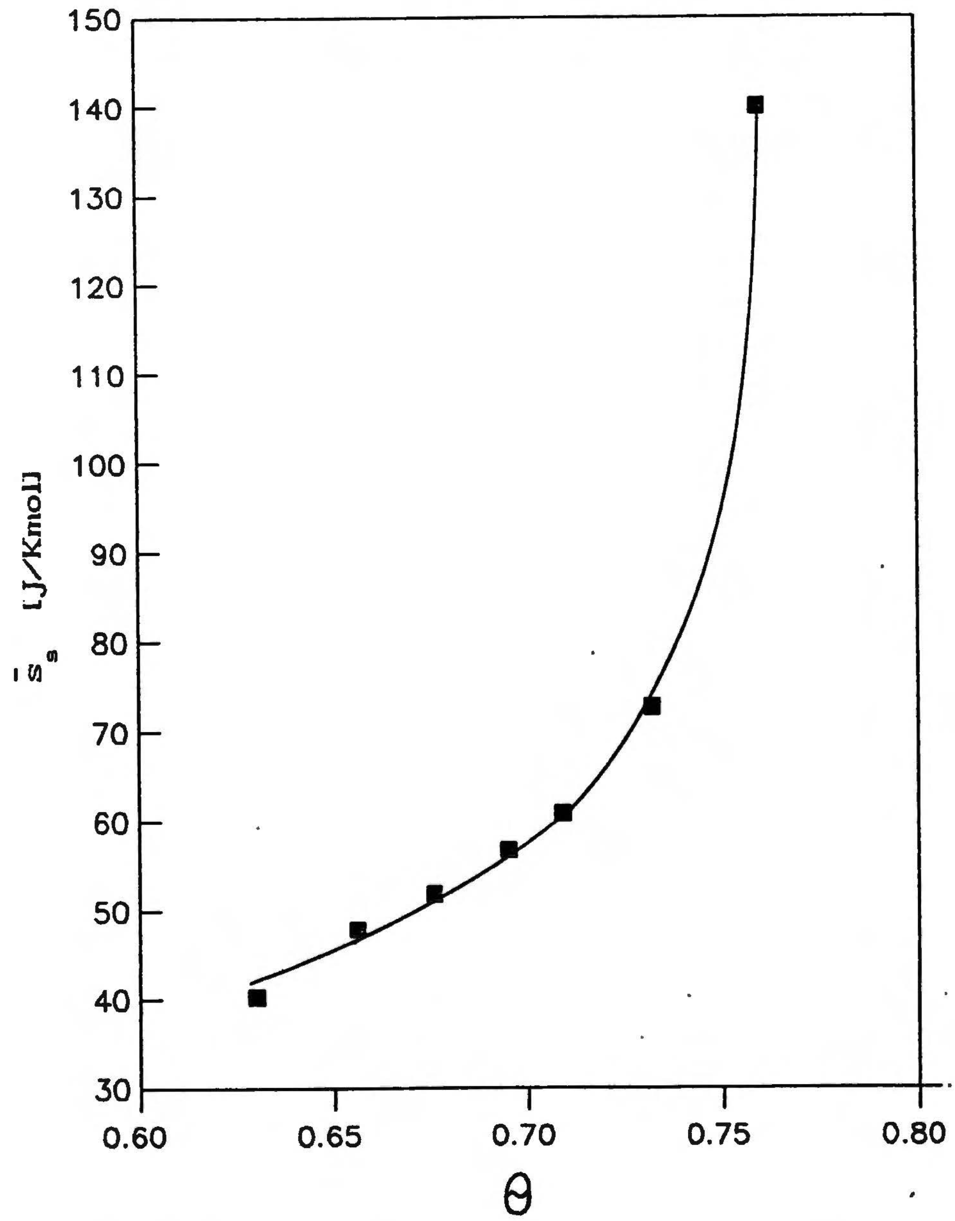
Obliczenia dla tego samego zakresu pokryć zmiany ciśnienia powierzchniowego $\Delta\phi$ wykonano na podstawie równania (13). Zapisując to równanie w postaci dwóch składników:

(65) $$\phi = RT\int_0^p \Gamma d\ln p = RT\int_0^{p_m} \Gamma d\ln p + RT\int_{p_m}^{p} \Gamma d\ln p ,$$

otrzymujemy:

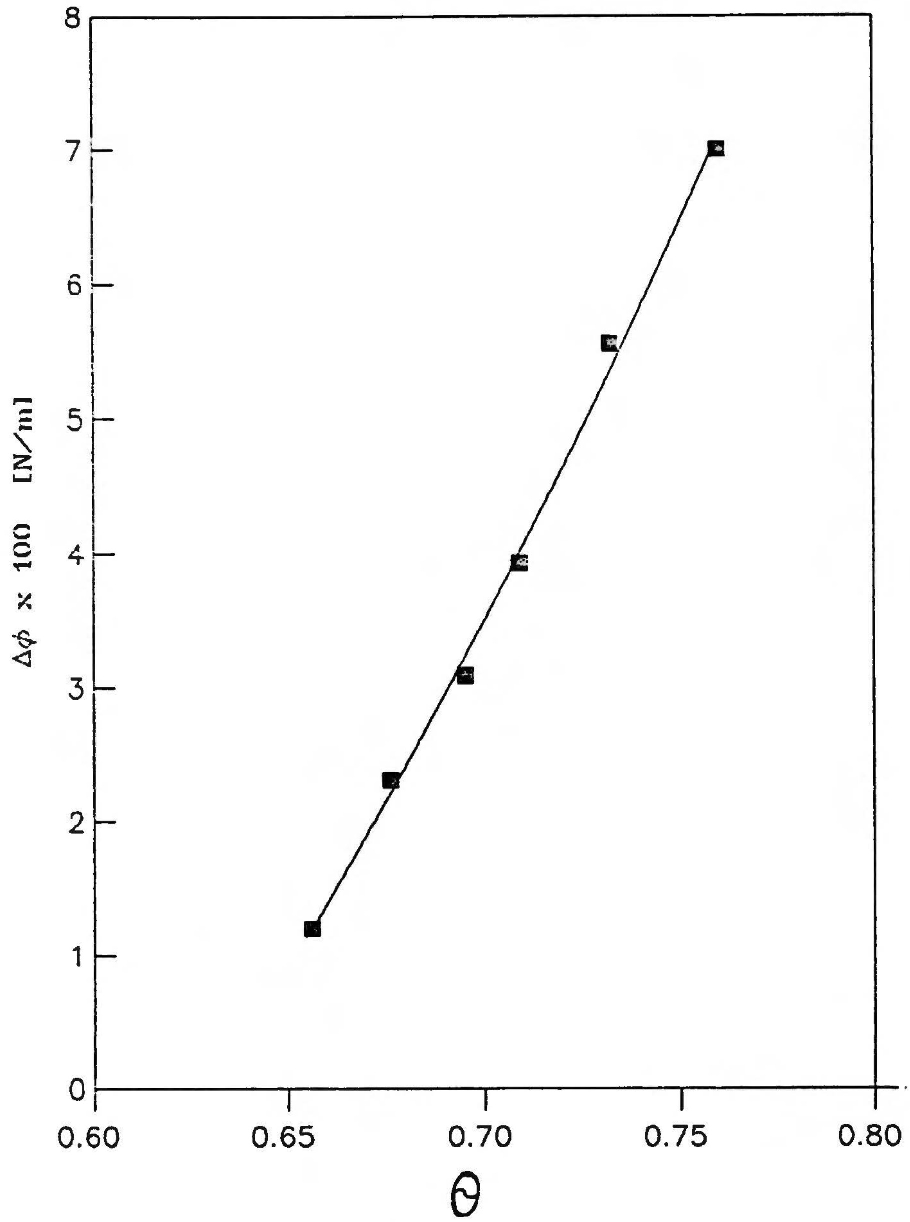
(66) $$\Delta\phi = \phi - \phi_1 = RT\int_{p_m}^{p} \Gamma d\ln p ,$$

gdzie ϕ_1 oznacza pierwszy składnik prawej strony równania (65), zaś p_m jest początkowym ciśnieniem, tj. najmniejszą wartością dostępną dla pomiaru. Tak obliczoną zależność zmiany ciśnienia powierzchniowego zaadsorbowanego wodoru $\Delta\phi$ od stopnia pokrycia θ w temperaturze 298 K pokazuje rys.30. Interesujące jest zauważyć, że obliczona różniczkowa entropia molowa dla tego obszaru pokryć wskazuje na duży wzrost ruchliwości zaadsorbowanego wodoru przy jednoczesnym zwiększaniu się ciśnienia powierzchniowego.



Rys.29. Przykład zależności różniczkowej entropii molowej $\bar{s}_s$ od stopnia pokrycia θ zaadsorbowanego wodoru na filmie żelaza w 298 K.

Wyniki kalorymetrycznych badań adsorpcji wodoru na naparowanych cienkich warstwach żelaza otrzymane w niniejszej pracy a w szczególności kształt izoterm ciepła różniczkowego w funkcji pokrycia oraz zakres odwracalności procesu adsorpcji pozwalają potwierdzić sugerowane w literaturze istnienie na powierzchni żelaza różnych form energetycznych zaadsorbowanego wodoru. W miarę wzrostu temperatury rośnie część powierzchni zajmowana przez formę najsilniej związaną odpowiadającą różniczkowemu ciepłu adsorpcji 97 ∓ 6 kJ/mol. W tempera-



Rys.30. Przykład zależności zmiany ciśnienia powierzchniowego $\Delta\phi$ od stopnia pokrycia θ zaadsorbowanego wodoru na filmie żelaza w temperaturze 298 K.

turze 363K aż około 70% powierzchni filmu żelaza dostępnej dla adsorpcji wodoru przy ciśnieniach do około 0.1 Pa zajęte jest przez tę energetyczną formę adsorbatu. Jednocześnie warto zauważyć (rys.23 i 24), że w 363 K co najmniej 40% tej formy energetycznej adsorbuje się odwracalnie i może być zdesorbowana i następnie readsorbowana przez izotermiczne obniżanie lub podwyższanie ciśnienia wodoru w fazie gazowej. Wielkość powierzchni naparowywanej warstwy żelaza zajmowanej przez słabszą energetycznie formę adsorbatu, odpowiadającej ciepłu

adsorpcji od 65 do 85 kJ/mol, maleje w funkcji temperatury i w 363K jest ona prawdopodobnie szczątkowa. Sugerowane w literaturze (patrz paragraf 2.5) istnienie trzeciej słabej energetycznie zaadsorbowanej formy wodoru na żelazie jest w wyższych temperaturach problematyczne. Z jednej strony przeprowadzone pomiary kalorymetryczne przy dużych pokryciach powtarzane kilkakrotnie na tych samych powierzchniach, wykazują zdolność powierzchni do adsorpcji i readsorpcji wodoru i towarzyszy temu efekt cieplny od 20 do 50 kJ/mol. Z drugiej strony przeprowadzone wyżej oszacowanie mocy cieplnej towarzyszącej procesowi adsorpcji na podstawie wartości literaturowych współczynnika przylegania wodoru na żelazie wykazują, że w tych warunkach jest ona znacznie mniejsza niż mierzona kalorymetrycznie. Prowadzi to do przypuszczenia, że za pomocą kalorymetru obserwuje się zjawisko niedostępne przy stosowaniu bardziej selektywnych technik pomiarowych. Należy tu zaznaczyć, że w technice kalorymetrycznej cała warstwa filmu poddana jest pomiarowi a nie tylko jej najbardziej zewnętrzna powierzchnia. Stąd też możliwe jest, że obserwowane ciepło adsorpcji przy dużych pokryciach związane jest z jakimś procesem rekonstrukcji powierzchni filmu żelaza omówionym na początku tego paragrafu. Taka rekonstrukcja mogłaby powodować odsłanianie nowych centrów adsorpcyjnych, a w związku z tym umożliwiać dalsze zachodzenie procesu adsorpcji a zatem i wydzielanie się ciepła.

6.PODSUMOWANIE

1.Wykonano pomiary kalorymetryczne różniczkowego ciepła adsorpcji wodoru na naparowanych cienkich warstwach żelaza, w tym cztery serie pomiarowe w temperaturze 298 K, cztery serie pomiarowe w temperaturze 323 K oraz dwie serie pomiarowe w temperaturze 363 K.

2.Pomiary mogły zostać pomyślnie przeprowadzone dzięki uprzedniemu wykonaniu w ramach niniejszej pracy układu ultrawysokiej próżni pozwalającego otrzymać stosunkowo szybko próżnię na poziomie 20-40 nPa, skonstruowaniu termostatu ciekłego i pojedynczego kalorymetru adsorpcyjnego oraz wykonaniu analizy jego własności statycznych i dynamicznych na podstawie wyznaczonych doświadczalnie charakterystyk częstotliwościowych.

3. Wyniki pomiarów poddano analizie statystycznej wyrażając różniczkowe ciepło adsorpcji w poszczególnych temperaturach w postaci wielomianów, których zmienną niezależną jest względne pokrycie.

4.Na podstawie otrzymanej reprezentacji wielomianowej różniczkowego ciepła adsorpcji i zmierzonych ciśnień równowagowych gazowego wodoru wyznaczono molową różniczkową entropię zaadsorbowanego wodoru na żelazie przy dużych pokryciach oraz obliczono zmiany ciśnienia powierzchniowego w funkcji stopnia pokrycia.

5.Otrzymane wyniki pomiarów i ich analiza pozwalają wyciągnąć następujące wnioski:

i) Początkowe ciepło adsorpcji wodoru na cienkich warstwach żelaza wynosi w temperaturze 298 K - 97∓6 kJ/mol, w temperaturze 323 K - 100∓4 kJ/mol i w temperaturze 363 K - 97∓7 kJ/mol, co może świadczyć o jego niezależności od temperatury w badanym zakresie.

ii) Kształt zależności ciepła różniczkowego od stopnia pokrycia powierzchni w trzech badanych temperaturach pozwala potwierdzić doniesienia literaturowe o istnieniu na powierzchni żelaza co najmniej

dwu stanów energetycznych wodoru.

iii) Powierzchnia zajmowana przez słabiej związaną formę wodoru odpowiadającą ciepłu adsorpcji 65-85 kJ/mol w zależności od pokrycia maleje w funkcji temperatury, w temperaturze 363 K zanikając prawie całkowicie.

iiii) Kształt zależności różniczkowego ciepła adsorpcji od pokrycia może być interpretowany jako potwierdzenie sugestii literaturowych o istnieniu trzeciej, słabo związanej formy zaadsorbowanego wodoru lub też jako efekt rekonstrukcji powierzchni żelaza indukowanej przez zaadsorbowany wodór. Na tę ostatnią możliwość wskazuje porównanie wyznaczonych kalorymetrycznie mocy cieplnych towarzyszących adsorpcji przy dużych pokryciach powierzchni adsorbenta z mocą cieplną obliczoną na podstawie literaturowych wartości współczynnika przylegania wodoru na żelazie.

7.SPIS CYTOWANEJ LITERATURY

Ageev V.N.,Ionov N.I.,Ustinov Yu.K., Zh.Techn.Fiz. 34(1964)2056

Alexander C.S.,Pritchard J., J.Chem.Soc.,Faraday Trans.I 68(1972)202

Anderson R.B., Catalysis, vol.4, ed. Emmett P.H., Reinhold, New York, 1956

Archer R.J.,Gobeli G.W., J.Phys.Chem.Solids 26(1965)343

Bagg J.,Tompkins F.C., Trans.Faraday Soc. 51(1955)1071

Beanninger V.,Bas E.B., Helv.Phys.Acta 45(1972)977

Beebe R.A., Handbuch der Katalyse,vol.IV,p.503, Springer Verlag (poz. cyt. przez Černy'ego i Poneca 1968)

Beeck O., Adv. Catal. 2(1950)151

Beeck O., Rev.Mod.Phys. 17(1945)61

Beeck O.,Ritchie A.W.,Wheeler A., J.Coll.Sci. 3(1948)505

Beeck O., Adv.Catalysis 2(1950)151

Beeck O.,Cole W.A.,Wheeler A., Disc.Faraday Soc. 8(1950)314

Beeck O.,Smith A.E.,Wheeler A., Proc.Roy.Soc.A, 177(1940)62

Bendorf C.,Thime F., Z.Phys.Chem.N.F. 87(1973)40

Bozso F.,Ertl G.,Grunze M.,Weiss M., Appl.Surf.Sci. 1(1977)103

Brennan D.,Hayward D.O.,Trapnell B.M.W., Proc.Roy.Soc.(London) A256(1960)81

Brennan D.,Hayward D.O.,Trapnell B.M.W., J.Phys.Chem.Solids 14(1960)117

Brennan D.,Hayes F.H., Trans.Faraday Soc. 60(1964)589

Brennan D.,Hayes F.H., Phil.Trans.Roy.Soc.London A258(1965)347

Brennan D.,Hayward D.O., Phil.Trans.Roy.Soc.London A258(1965)375

Brennan D.,Graham M.J., Discussion Faraday Soc. 41(1966)95

Carter G., Vacuum 12(1962)245

Černy S.,Ponec V., Catal.Rev. 2(2)(1968)249

Černy S.,Ponec V.,Hladek L., J.Catalysis 5(1966)27

Chornet E.,Coughlin R.W., J.Catal. 27(1972)246

Christmann K.,Schober O.,Ertl G.,Neumann M., J.Chem.Phys. 60(1974)4528

Christman K.,Schober O.,Ertl G.,Neumann M., J.Chem.Phys. 60(1974)4528

Christmann K.,Ertl G.,Pigrat T., Surf.Sci. 54(1976)365

Conrad H.,Ertl G.,Latta E.E., Surf.Sci. 41(1974)435

Conrad H.,Ertl G.,Koch J.,Latta E.E., Surf.Sci. 43(1974)462

Crowell A.D., J.Chem.Phys. 32-2(1960)1576

Dawson P.T., Peng Y.K., Surf.Sci. 33(1972)565

Dawson P.T.,Walker P.C., Desorption Methods in "Experimental Methods in Catalytic Research", p.211, Anderson R.B., Dawson P.T., ed., Academic Press, 1976

Domke M.,Jähnig G.,Drechsler M., Surf.Sci. 42(1974)389

Dreschler M., Angew.Chemie 79(1967)987

Dresser M.J.,Madey T.E.,Yates J.T., Surf.Sci. 42(1974)533

Ehrlich G., J.Phys.Chem. 60(1956)1388

Ehrlich G., J.Appl.Phys. 32(1961)4

Ehrlich G., J.Chem.Phys. 23(1955)1543

Ehrlich G., J.Chem.Phys. 32(1961)4

Ehrlich G., J.Chem.Phys. 34(1961)29,39

Ehrlich G., Advan.Catal. 14(1963)255

Eley D.D.,Norton P.R., Proc.Roy.Soc. A,314(1970)301,319

Ertl G.,Küppers D., Ber.Bunsenges. 75(10)(1971)1017

Everett D.H., Trans.Faraday Soc.46(1950)453,942,957

Falconer J.L.,Madix R.J., Surf.Sci. 48(1975)393

Gentsch H.,Grossmann W.,Guillen N.,Köpp M.,Rinne H., Vakuum-Technik, heft 8(1974)230

Germer L.H.,McRae A.U., J.Chem.Phys. 37(1962)1382

Gijzeman O.L.J.,Zandvoort M.M.J.,Labohm F., J.Chem.Soc.,Faraday Trans.2 80(1984)771

Golze M.,Grunze M.,Unertl W., Progress in Surf.Sci. 22(2)(1986)101

Goymour C.,G.,King D.,A., J.Chem.Soc.,Faraday Trans.I, 68(1972)280

Hansen R.S., J.Phys.Coll.Chem. 54(1950)411

Hansen R.S.,Mimeault V.J. in "Experimental Methods in Catalytic Research", Anderson R.B., ed., p.221, Academic Press, New York,1968

Hayward D.O., Trapnell B.M.W., Chemisorption, London,Buttrworths, 1964

Helms C.R.,Madix R.J., Surf.Sci. 52(1975)677

Hickmott T.W.,Ehrlich G., J.Phys.Chem.Solids 5(1958)47

Hill T.L., J.Chem.Phys.**17**(1949)520

Hill T.L., J.Chem.Phys.**18**(1950)246

Hill T.L., Advanc.Catalys.**4**(1952)212

Imbihl R.,Behm R.J.,Christmann K.,Ertl G.,Matsushima T., Surf.Sci. 117(1982)257

Jeland W.,Menzel D., Surf.Sci. 42(1974)485

Joyner R.W.,Rickman J.,Roberts M.W., J.Chem.Soc.Faraday Trans.I 70(1974)1825

Kasemo B.,Törnqvist E., Phys.Rev.Letters 44(1980)1555

King D.A., Surf.Sci. 9(1968)375

Kington G.L.,Holmes J.M., Trans.Faraday Soc. 49(1953)417

Kington G.L.,Aston J.G., J.Amer.Chem.Soc.73(1951)1929

Kisliuk P., J.Chem.Phys. 31(1959)1605

Kisliuk P., J.Chem.Phys. 30(1959)174

Klemperer D.F.,Stone F.S., Proc.Roy.Soc.(London) A243(1957)375

Ko S.M.,Schmidt L.D., Surf.Sci. 42(1974)508

Kottke M.L.,Greenler R.G.,Tompkin H.G., Surf.Sci. 32(1972)231

Küpers D., Dissertation, Hannover, 1970

Kyser D.A.,Masel R.I., J.Vac.Sci.Technol. A4(3)(1986)1431

Lapujoulade J.,Neil K.S., J.Chem.Phys. 57(1972)3535

Lapujoulade J.,Neil K.S., J.Chim.Phys.Physicochim.Biol. 70(1973)798

Lapujoulade J.,Neil K.S., Surf,Sci. 35(1973)288

Lewandowski M.,Randzio S.L., J.Phys.E. 10(1977)903

Lord F.M.,Kittelberger J.S., Surf.Sci. 43(1974)173

Marx R., Phys.Rept. 125(1985)1

McCarty J.,Falconer J.,Madix R.J., J.Catal. 30(1973)235

Mills G.A.,Steffgen F.W., Catal.Rev.8(1973)159

Miranda R.,Daiser S.,Wandelt K.,Ertl G., Surf.Sci. 131(1983)61

Miranda R.,Albano E.V.,Daiser S.,Wandelt K.,Ertl G., J.Chem.Phys. 80(1984)2931

Moore G.E.,Unterwald F.C., J.Chem.Phys. 40(1964)2626, 2639

Nieuwenhuys B.E.,Mejier D.Th.,Sachtler M.H., Surf.Sci. 40(1973)125

Nieuwenhuys B.E.,Sachtler M.H., Surf.Sci. 34(1973)317

Nieuwenhuys B.E., Surf.Sci. 59(1976)430

Norton P.R.,Richards P.J., Surf.Sci. 44(1974)129

Nowicka E.,Wolfram Z., Duś R., Vacuum (1990), przyjęto do publikacji

Nowicka E.,Lisowski W.,Duś R., Surf.Sci. 137(1984)L85

Nowicka E.,Duś R., Surf.Sci. 144(1984)665

Nowicka E.,Wolfram Z.,Lisowski W.,Duś R., Surf.Sci. 151(1985)L166

Nowicka E., praca doktorska 1984

Oriani R.A., Acta Met. 18(1970)147

Outlaw R.A.,Brock F.J.,Wightman J.P., J.Vac.Sci.Technol. 11(1974)446

Peng Y.K., Dawson P.T., J.Chem.Phys. 54(1971)950

Péterman L.A., Progress in Surf.Sci. 3(1)(1972)1

Pluntke C.,Wedler G,Rau G., Surf.Sci. 134(1983)145

Podgurski H.H., Oriani R.A., Met.Trans. 3(1972)2055

Porter A.S., Tompkins F.C., Proc.Roy.Soc.(London) A 217(1953)529,544

Pritchard A.J., J.Vac.Sci.Tech. 9(1972)895

Raczyński W. w "Wodorowe i korozyjne niszczenie metali", red. Flis J., PWN 1979,s.51

Randzio S.L., praca doktorska 1975

Randzio S.L.,Zielenkiewicz W., Bull.Acad.Pol.Sci.Ser.Sci.Chim. 24(1976)323

Randzio S.L., Boerio-Goates J., J.Phys.Chem. 91(1987)2201

Randzio S.L., J.Phys.E. 11(1978)145

Randzio S.L.,Suurkuusk J., "Interpretation of calorimetric thermograms and their dynamic corrections", in "Biological Microcalorimetry", Ed. A.E. Beezer, Academic Press, London 1980, p.311.

Redhead P.A., Vacuum 12(1962)203

Redhead P.A., Trans.Faraday Soc. 57(1961)641

Roberts J.K.,Whipp B., Proc. Cambridge.Phil.Soc. 30(1934)376

Roberts J.K., Proc.Roy.Soc.(London) A152(1935)445,464

Ross S.,Oliver J.P., On Physical Adsorption, New York, 1964

Savchenko V.I.,Boreskov G.K., Kinet.Katal. 9(1968)142

Schäfer K.,Gerstacker H., Z.Electrochem. 59(1955)1023

Shmidt L.D., Catalysis Rev. 9(1974)115

Slutsky L.J.,Wade W.H., J.Chem.Phys. 36(1962)2688

Smith A.W.,Aranoff S., J.Phys.Chem. 62(1958)684

Smutek M.,Cerny S.,Buzek F., Adv.Catal. 24(1975)343

Steiger R.F.,Morabito J.M.,Jr.,Somorjai G.A.,Muller R.H., Surf.Sci. 14(1969)279

Suhrmann R., Mizushima Y., Hermann A.,Wedler G., Z.Physik.Chem.(N/F) 20(1959)332

Suhrmann R.Hermann A.,Wedler G., Z.Physik.Chem.(F/M) 35(1962)155

Tamm P.W., Schmidt L.D., J.Chem.Phys. 51(1969)5352

Tamm P.W., Schmidt L.D., J.Chem.Phys. 54(1971)4775

Tompkins F.C., Chemisorption of Gases on Metals, Academic Press, London,1978

Toyoshima I.,Somorjai G.A., Catal.Rev.-Sci.Eng. 19(1)(1979)105

Tracy J.C.,Palmberg P.W., Surf.Sci. 14(1969)274

Tracy J.R., J.Chem.Phys. 56(1972)2736,2748

Trapnell B.M.W., Proc.Roy.Soc.A, 218(1953)566

Völter J.,Procop M., Z.Phys.Chem.(Leipzig) 249(1972)344

Wahba M.,Kemball C., Trans.Faraday Soc. 49(1953)1351

Wagener J.S., Z.Angew.Phys.,6(1954)433

Ward, Proc.Roy.Soc.(London), 133A(1931)506

Wedler G.,Faud M., Z.Physik.Chem.(F/M) 40(1964)12

Wedler G.,Borgmann D., Ber.Bunsenges.Physik.Chem. 78(1974)67

Wedler G.,Bröcker F.J., Surf.Sci. 26(1971)454

Wedler G.,Fisch G.,Papp H., Ber.Bunsenges.Physik.Chem. 74(1970)186

Wedler G.,Geuss K.-P.,Colb K.G.,McElhiney G., Appl.Surf.Sci. 1(1978)471

Wedler G., Z.Physik.Chem.(Frankfurt) 24(1960) 73

Wedler G., Z.Physik.Chem.(Frankfurt) 27(1961)388

Wedler G.,Strothenk H., Ber.Bunsenges.Physik.Chem. 70(1966)214

Wedler G.,Strothenk H., Z.Physik.Chem.(Frankfurt) 48(1966)86

Winterbottom W.L., J.Vac.Sci.Tech. 9(1972)936

Yates J.T.,Madey T.E., J.Chem.Phys. 43(1965)1055

Yonehara K.,Schmidt L.P., Surf.Sci. 25(1971)238

Young D.M.,Crowell A.D., Physical Adsorption of Gases, Butterworths, London, 1962

Zielenkiewicz W., J.Therm.Anal. 14(1978)79

Zommer L.,Duś R.,Randzio L.S., Appl.Surf.Sci. 45(1990)93

8. SPIS SYMBOLI

A - powierzchnia adsorbenta,

C - pojemność cieplna kalorymetru,

C_k - pojemność cieplna kalorymetru z adsorbentem,

c_g - molowa pojemność cieplna gazu pod stałym ciśnieniem,

c_s - molowa pojemność cieplna fazy zaadsorbowanej pod stałym ciśnieniem,

c - poprawka uwzględniająca zmianę wartości ciśnienia gazu w wyniku zanurzenia wymrażarek w ciekły azocie,

E_a - energia aktywacji adsorpcji,

E_d - energia aktywacji desorpcji,

h - grubość filmu,

h_g - całkowa entalpia molowa gazu,

h_s - całkowa entalpia molowa zaadsorbowanego gazu,

$\bar{h}_s$ - różniczkowa entalpia molowa zaadsorbowanego gazu,

i - numer kolejny porcji gazu wpuszczanego do kalorymetru,

k_a - stała szybkości procesu cieplnego rejestrowanego kalorymetrycznie,

k_c - stała kalibracji kalorymetru,

k_d - stała szybkości desorpcji,

l - amplituda kalorymetrycznego sygnału wyjściowego,

m - masa filmu,

n - stężenie (koncentracja) powierzchniowe wyrażone jako liczba adcząsteczek (adatomów) na jednostce powierzchni adsorbenta,

n_A - liczba moli adsorbenta,

n_s - liczba moli zaadsorbowanego gazu,

N_i - ilość zaadsorbowanego gazu w wyniku wpuszczenia jego i-tej porji do kalorymetru,

$\tilde{N}_i$ - ilość zaadsorbowanego gazu w wyniku wpuszczenia jego i-tej porji do kalorymetru z uwzględnieniem części gazu niezaadsorbowanego,

p - ciśnienie,

P - moc cieplna,

P_q - moc cieplna rejestrowana w wyniku adsorpcji gazu,

Q_i - ciepło wydzielone w wyniku adsorpcji i-tej porcji gazu,

q - różniczkowe ciepło adsorpcji,

q_d - różniczkowe ciepło adsorpcji,

q_{st} - różniczkowe izosteryczne ciepło adsorpcji,

R - stała gazowa (8.3143 J/mol·K),

R_H - oporność grzejnika kalibracyjnego,

R_W - oporność opornika wzorcowego,

s - współczynnik przylegania,

S - entropia układu adsorpcyjnego,

S_f - powierzchnia filmu,

s_s - całkowa entropia molowa zaadsorbowanego gazu,

S_s - entropia zaadsorbowanych cząsteczek w polu potencjalnym powierzchni adsorbenta,

$\bar{s}_s$ - różniczkowa entropia molowa zaadsorbowanego gazu,

S_a - pole powierzchni pod termogramem adsorpcji,

S_w - pole powierzchni pod termogramem wzorcowym,

t - czas,

T - temperatura,

Tr - jednostka ciśnienia odpowiadająca ciśnieniu 1mm Hg i równa 133.332 Pa,

U - energia wewnętrzna układu adsorpcyjnego,

UHV - ultrawysoka próżnia,

U_s - energia zaadsorbowanych cząsteczek w polu potencjalnym powierzchni adsorbenta,

U_w - napięcie na oporniku wzorcowym,

V - objętość układu adsorpcyjnego,

V_s - objętość zaadsorbowanego gazu,

V_{pr} - objętość przestrzeni reakcyjnej kalorymetru,

V_{12} - wykalibrowana objętość, z ktorej rozprężano gaz do kalorymetru,

V_{23} - wykalibrowana objętość zbiornika Z,

x - rząd procesu desorpcji,

$x \equiv n_s/n_A$,

Z - czynnik zderzeniowy Hertza-Knudsena,

α - współczynnik wymiany cieplnej,

β - szybkość grzania próbki adsorbenta,

$\gamma \equiv (\partial U/\partial A)_{S,V,n_i}$,

$\Gamma \equiv n_s/A$,

θ - stopień pokrycia powierzchni adsorbenta adsorbatem,

θ_{nas} - stopień pokrycia, przy którym następuje nasycenie powierzchni adsorbenta adsorbatem,

Θ - względna skala pokrycia θ/θ_{nas},

Δc_p - różnica molowych pojemności cieplnych fazy zaadsorbowanej i gazowej,

ΔH - równowagowe ciepło adsorpcji,

$\Delta\bar{p}$ - różnica ciśnień,

Δp - błąd pomiaru różnicy ciśnień $\Delta\bar{p}$,

ϕ - ciśnienie powierzchniowe,

ϕ_w - praca wyjścia elektronu,

ν - czynnik przedwykładniczy w równaniu desorpcji,

$\hat{s}_{\bar{k}_c}$ - odchylenie standardowe średniej stałej kalibracji k_c,

$\hat{s}_{\bar{q}}$ - odchylenie standardowe średniej początkowego różniczkowego ciepła adsorpcji q_{d0},

τ_1 - pierwsza stała czasowa kalorymetru,

τ_2 - druga stała czasowa kalorymetru,

τ_c - charakterystyczny czas pompowania.